ENDEAVOUR

Revue trimestrielle destinée à tenir registre du progrès
des sciences au service du genre humain

VOLUME IV JUILLET 1945 NUMÉRO 15

Science et reconstruction

La période de reconstruction qui s'ouvre actuellement présente évidemment des problèmes nombreux et difficiles à résoudre. La science doit jouer et jouera un rôle important dans la solution de ces problèmes. Il n'est pas nécessaire de détailler ici ses contributions d'ordre matériel telles que la production et la distribution d'énergie, l'amélioration de la production alimentaire, et l'exploitation des ressources naturelles; et lorsque l'on connaîtra la masse des progrès scientifiques réalisés pendant la guerre on se rendra compte que la maîtrise de l'homme sur la Nature a atteint un niveau auquel on peut presque s'attendre à des miracles.

Il est certain qu'une telle maîtrise du monde matériel et du monde vivant facilitera énormément la tâche de reconstruction. Mais on ne réalise pas toujours que la science appliquée sur une aussi vaste échelle nécessite un nombre proportionnellement élevé de travailleurs scientifiques. Les nations en guerre ont maintenu un équilibre variable entre les besoins en hommes des unités combattantes et ceux des services de production, mais il est incontestable que le personnel scientifique est actuellement trop peu nombreux pour l'énorme tâche à venir. C'est pourquoi le problème du recrutement et de l'instruction du personnel doit occuper une place importante lorsque l'on fait la part de la science dans la reconstruction.

A l'heure actuelle trois points sont à noter. Premièrement, par suite de la guerre, d'innombrables jeunes gens et jeunes filles qui auraient aujourd'hui terminé leurs études de science pure ou appliquée, ou un enseignement technique, n'ont pas encore commencé leur instruction. Deuxièmement, pendant six ans la répartition des jeunes travailleurs scientifiques dans les différentes branches de la science a été rigoureusement réglementée par les besoins militaires. Ceci signifie en fait que de nombreux chimistes et biologistes en puissance ont été transformés en physiciens, si bien que la chimie et la biologie risquent de souffrir d'une pénurie de personnel jusqu'à ce que de nouveaux étudiants aient fini leurs études universitaires. Troisièmement, il ne faut pas oublier que de nombreux hommes de science qui ont retardé le moment de leur retraite pour aider leur pays, cesseront leur activité scientifique à la fin des hostilités.

Tout ceci, qui s'applique aussi bien à l'ensemble des Nations unies qu'à la Grande Bretagne, devra être considéré avec beaucoup d'attention, car la reconstruction sera nécessairement de longue durée, et pour l'effectuer sans à-coups et rapidement, il est essentiel d'adopter une politique à long terme.

Il est clair que pour l'obtention d'un nombre suffisant de travailleurs scientifiques, la question de l'enseignement est l'un des problèmes principaux. Les demandes de priorité dans la démobilisation sont nombreuses, et il y aura encore beaucoup de travail scientifique semi-militaire à poursuivre même après le dernier coup de feu; mais il n'est pas nécessaire de voir très loin pour réaliser que la libération rapide des professeurs de science par les services gouvernementaux, belligérants ou non, sera beaucoup plus importante dans ses résultats que la libération d'un nombre égal de gens appartenant à la plupart des autres catégories. Avec un nombre suffisant de professeurs, on peut s'attendre à voir s'établir, en trois ou quatre ans, un flot régulier de jeunes travailleurs scientifiques indispensable au rétablissement de la civilisation et d'un niveau de vie satisfaisant, et à la continuité des progrès.

Après le personnel vient l'équipement, car la science ne peut se passer de laboratoires. Les locaux existants ne suffiront certainement pas à loger les milliers de nouvelles recrues qui, nous

avons de bonnes raisons de l'espérer, s'engageront dès que possible dans la carrière scientifique. On pourra se passer, au moins pendant un certain temps, de bâtiments permanents et perfectionnés, et les baraques militaires, les ateliers et les usines désaffectées pourraient être transformés en laboratoires temporaires très satisfaisants. C'est sans doute à l'Etat que devrait incomber le soin de prendre de telles dispositions, mais les gouvernements n'apprécient généralement pas suffisamment le rôle prépondérant que la science doit jouer dans l'oeuvre à accomplir, et dans le passé ils ont cédé à ceux qui faisaient le plus de bruit. C'est donc aux hommes de science eux-mêmes qu'incombe le soin de prendre les mesures nécessaires pour que les futurs étudiants de science soient pourvus de toutes les facilités nécessaires à leur instruction.

Une autre tâche vers laquelle les hommes de science doivent dès maintenant se tourner est la suppression du « contrôle ». Pendant la période de guerre, nous avons accepté que nos jeunes hommes de science soient dirigés par les conseillers du Gouvernement vers telle ou telle activité scientifique ou technique selon les besoins. Maintenir après la guerre cette forme coercitive de répartition serait désastreux pour la science et irait à l'encontre de cet idéal de liberté pour lequel les Alliés ont combattu. Le jeune chercheur scientifique doit pouvoir se sentir libre de choisir celui des domaines de la science dans lequel il désire se fixer; c'est seulement ainsi que la vigueur et la fécondité de la recherche scientifique pourront continuer à se manifester. Personne ne peut prévoir quelle sera l'importance relative des différentes branches de la science par rapport à la société, et ce serait commettre une faute grave que d'appauvrir certaines d'entre elles pour enrichir les autres. L'histoire de la science montre que les crises sociales ont toujours suscité la réaction appropriée chez les hommes de science mais l'absence de contrainte a également permis la libre poursuite des recherches, ce qui, dans le passé, a toujours produit de meilleurs résultats que la recherche dirigée vers un but déterminé.

Mais en cessant d'exercer un contrôle sur les hommes de science l'Etat ne peut s'exempter du devoir de contribuer financièrement au développement de la science. Il est maintenant évident qu'un état moderne dépend pour son existence même de la science pure et appliquée; et il est vraisemblable que cette dépendance augmentera plutôt qu'elle ne diminuera dans l'avenir.

Enfin, lorsque l'on considère quelques-uns des moyens par lesquels la science doit aider à la reconstruction, on se retrouve toujours en face du problème, de plus en plus pressant, de trouver la façon dont l'humanité pourrait être amenée à faire bon usage du pouvoir qu'elle tient de la science. Nous avons souvent insisté sur le fait que c'est là un point qui concerne particulièrement les hommes de science, et sur lequel ils n'ont pas jusqu'ici rempli entièrement leurs obligations. Il faut faire connaître plus largement au moyen d'une propagande individuelle et concertée, non pas seulement les faits scientifiques, mais surtout l'esprit et le caractère de la science. Les universités, les sociétés savantes et certaines firmes industrielles travaillent dans ce sens, mais il y a encore beaucoup plus à faire. Il faut reconnaître par ailleurs que les hommes de science sont bien souvent aussi peu intéressés par les progrès non scientifiques que le « profane » par la science. Il faut une compréhension mutuelle. Nous sommes persuadés que c'est par la science que nous trouverons le moyen de débarrasser le monde de bien des maux et d'y créer beaucoup de bien. Qui d'entre nous se chargera de guider les autres dans cette voie?

On est prié d'adresser les manuscrits et la correspondance au rédacteur en chef, E. J. Holmyard, Imperial Chemical Industries, Nobel House, Buckingham Gate, Londres, S.W.1. Nous invitons les chercheurs qui poursuivent des travaux importants ou intéressants à nous envoyer de courtes notes sur les expériences en cours et sur leurs derniers résultats.

La chimie des surfaces et ses rapports avec la biologie

E. K. RIDEAL

Le comportement de couches monomoléculaires de substances organiques aux surfaces de séparation air-eau et huile-eau a soulevé beaucoup d'intérêt au cours de ces dernières années. Le professeur Rideal montre que la chimie des surfaces peut éclairer bien des problèmes biologiques, tels que celui de la nature des parois cellulaires, la différence de toxicité de substances similaires et l'interprétation de la coloration vitale.

La matière vivante est caractérisée par le fait qu'elle est en majeure partie à l'état colloïdal, une large proportion de matière et d'énergie se trouvant présentes sous forme de dispersions ou sous la forme de pellicules minces, de membranes, de fibres, de capillaires, encore plus fortement organisés. Il semble donc que nous devrions considérer l'état de la matière aux surfaces de séparation comme étant représentatif des conditions dans lesquelles opèrent l'équilibre et la cinétique chimiques dans les systèmes biologiques organisés.

C'est de l'étude de quelques réactions simples dans lesquelles on avait recherché les effets d'une série homologue de réactifs chimiques sur certains phénomènes biologiques que naquit cette opinion. Citons quelques expériences caractéristiques de ce genre comme, par exemple, l'action des cétones sur la narcose, l'arrêt de la respiration des cellules par les alcools aliphatiques, et le pouvoir germicide de certains phénols et de certains alcools phényl-alcoylés.

Overton et H. Meyer, en étudiant l'action anesthésique des cétones sur le cerveau du têtard ont obtenu les résultats suivants:

Cétone	*Concentration moléculaire critique narcotique*
Acétone	0,26
Méthyl-éthyl cétone	0,09
Diéthyl cétone..	0,029
Méthyl-propyl cétone.. ..	0,019
Méthyl-phényl cétone ..	0,001

De même, Warburg observa que les alcools arrêtaient la respiration des oeufs d'oursin et que l'action inhibitrice augmentait rapidement avec le poids moléculaire des homologues, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau suivant:

Alcool	*Concentration moléculaire pour arrêt de l'oxydation*
Alcool méthylique	5
Alcool éthylique	1,6
Alcool propylique	0,8
Alcool isobutylique	0,15
Alcool isoamylique	0,045
Alcool heptylique	0,01

Overton avait émis l'opinion que l'action narcotique de ces drogues était due à leur solubilité dans les substances analogues aux graisses (liposolubilité); mais Warburg et ses collaborateurs montrèrent de façon concluante que l'action de ce facteur ne pouvait être généralisée car il y avait combinaison, même dans le cas où les tissus avaient été débarrassés de lipoïdes par ébullition dans l'alcool et l'éther. C'est Traube qui, le premier, attira l'attention sur le fait que l'action narcotique de différents alcools variait dans le même sens que leur propriété d'abaisser la tension superficielle de l'eau, c'est-à-dire avec leur degré d'adsorption réelle à la surface de séparation air-eau. Ce parallélisme est encore plus marqué si nous observons le pouvoir germicide d'une série d'acides phényl-alcoyliques. J'ai calculé dans le tableau suivant, d'après les données de Daniels et Lyons, le coefficient modifié de Rideal-Walker[1] d'une série d'acides sur le *B. coli* en même temps que leur action déprimante sur la tension superficielle. Notons le parallélisme étroit qui existe entre l'activité superficielle et le pouvoir germicide.

[1] L'essai de Rideal-Walker est une méthode de comparaison des propriétés germicides d'une substance donnée avec celles du phénol, dans des conditions standardisées. Un coefficient de Rideal-Walker de 16, par exemple, indique un pouvoir germicide 16 fois plus grand que celui du phénol.

Acide	*Tension superficielle à 27° pour une solution N/500 dynes/cm*	*Abaissement de la tension superficielle*	*Coefficient modifié R-W au phénol sur le* B. coli
Acide phénylacétique	68	4	16
Acide phényl-propionique ..	66	6	17
Acide phényl-butyrique ..	62	10	18
Acide phényl-valérique	56	22	21
Acide phényl-caproïque ..	46	26	25

Les choses ne sont cependant pas toujours aussi simples que dans les cas présentés ci-dessus. Prenons par exemple les chiffres cités par Albert, et tirés des recherches de Frobisher, sur l'action germicide de certaines résorcines substituées. Tandis que dans le cas du *Staphylococcus aureus*

Substance	*Coefficient Phénol*		*Tension superficielle d'une solution à 0,01 pour cent: dynes/cm*
	Staphylo-coccus aureus	*B. typhosus*	
Résorcinol	0,3	0,3	76
Résorcinol 4-propylique	3,7	5,0	73
Résorcinol 4-butylique..	10	22	66
Résorcinol 4-amylique..	30	33	60
Résorcinol 4-hexylique..	98	50	54
Résorcinol 4-heptylique	280	30	43
Résorcinol 4-nonylique	960	0	Non observée

l'activité capillaire et le pouvoir germicide présentent la relation attendue, il en est autrement dans le cas du *B. typhosus* Gram négatif pour lequel on note une activité optimum pour une chaîne à environ 6 atomes de carbone. On note un maximum comparable pour 4 à 6 atomes dans l'étude des résultats de diverses autres expériences sur l'activité physiologique de séries de substances homologues. Ainsi, on a trouvé les valeurs suivantes pour le pouvoir oestrogénique des dérivés stilbéniques de Dodds et Lawson. On observe une chute d'activité marquée entre le dérivé diéthylénique et le dérivé dipropylique et

Composé stilbénique	*Activité oestrogénique*
4-4'-dihydroxy	1 : 150
4-4'-dihydroxy-diméthyl ..	1 : 40.000
4-4'-dihydroxy-éthyl-méthyl ..	1 : 1.000.000
4-4'-dihydroxy-diéthyl	1 : 3.000.000
4-4'-dihydroxy-dipropyl ..	1 : 100.000

l'on voit clairement que la théorie élémentaire de Traube ne suffit pas à expliquer des faits de ce genre.

On pénètre plus profondément dans le mécanisme de ces réactions en examinant les propriétés et les réactions des couches monomoléculaires capillairement actives aux surfaces de séparation air-eau et huile-eau. Comme l'ont montré les premiers Sir William Hardy et Dr I. Langmuir, aux interfaces de ce type les molécules sont orientées dans ce sens que les groupes polaires réactifs, tels que —COOH dans les acides organiques, sont situés dans la phase aqueuse, tandis que les portions non-polaires ou liposolubles — e.g. une chaîne hydrocarbonée ou un anneau benzénique — se trouveront dans la phase hydrocarbonée non-aqueuse ou lipoïdique. Ainsi par exemple, si une petite quantité d'un acide gras, comme l'acide myristique, est dissoute dans de l'éther de pétrole et que l'on verse quelques gouttes de cette solution à la surface de l'eau, l'éther de pétrole s'évapore en laissant l'acide myristique sous forme d'une pellicule fine. En fait, on constate que cette pellicule est une couche monomoléculaire, dans laquelle chaque molécule est orientée en même temps vis-à-vis de ses voisins et vis-à-vis du substrat. Les groupes carboxyliques polaires de tête sont immergés dans

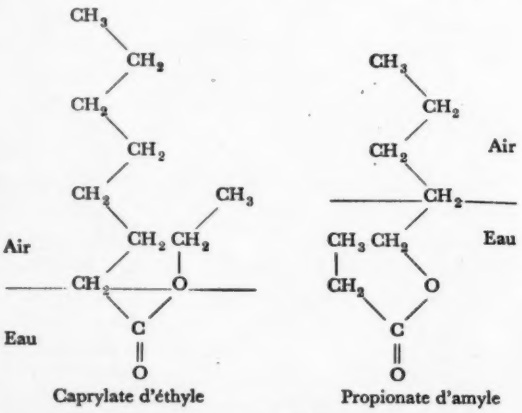


FIGURE 1 – *Orientation des molécules de caprylate d'éthyle et de propionate d'amyle à la surface de l'eau.*

l'eau et les chaînes hydrocarbonées, ou queues non-polaires, sont en l'air, au-dessus de la surface de l'eau. On a étudié les propriétés physiques de couches monomoléculaires d'un grand nombre de substances organiques au cours des vingt dernières années et l'on a vu qu'elles pouvaient exister sous forme de solide, de liquide, de vapeur

ou de gaz à deux dimensions, analogues aux systèmes à trois dimensions avec lesquels nous sommes plus familiarisés. On a observé des phénomènes critiques et des transitions du premier et du second ordre et l'on a pu évaluer des chaleurs latentes de transformation. Du point de vue biologique, certains propriétés de ces couches monomoléculaires ont une grande importance. On a trouvé que l'on pouvait obtenir des couches monomoléculaires non seulement pour une grande variété de matières polymérisées comme celles qui constituent les matières plastiques modernes, telles les résines acryliques ou vinyliques, mais également aussi avec les macromolécules protéiniques dont l'importance est si grande en biologie. Bien qu'il subsiste encore quelque incertitude quant à la structure exacte de ces pellicules fines, on sait que les longues chaînes polypeptidiques sont situées horizontalement à la surface de séparation, à l'état « homalique »[1] tandis que les chaînes latérales sont dirigées respectivement dans la phase aqueuse ou lipoïdique, de part et d'autre de l'interface, selon leur caractère polaire ou non-polaire. En fait, nous obtenons une disposition en trois couches distinctes. Dans la majorité des cas où l'on a observé ces couches monomoléculaires protéiniques à une surface de séparation air-eau, la cohésion entre les chaînes latérales non-polaires et l'action réciproque entre les squelettes polypeptidiques (probablement par l'intermédiaire des liaisons hydrogénées entre les chaînons —CO—NH—) est suffisante pour fixer les unes aux autres au moins une partie de ces longues molécules; nous obtenons ainsi ce qui, en fait, est un *gel* élastique à deux dimensions, prototype des *gels* si fréquemment rencontrées dans les systèmes biologiques.

Le fait que les molécules soient orientées aux surfaces de séparation donne l'explication des faits observées par Traube. On peut raisonnablement supposer que l'activité biologique est fonction de la quantité de substance adsorbée à une interface lipoïdo-aqueuse. Il y aura un parallélisme étroit entre les quantités adsorbées à des interfaces de ce type et à des interfaces air-eau puisque, dans ce cas, la portion de molécule exposée à la phase air est de nature hydrocarbonée, formant ainsi une couche mince d'une matière ressemblant aux lipoïdes. En fait, la seule différence que l'on puisse noter entre l'adsorption aux interfaces hydrocarbure-eau et air-eau est l'élimination de l'action de cohésion ou action réciproque de la partie non-polaire des molécules adsorbées dans le cas d'une surface de séparation hydrocarbure; en conséquence, la pellicule est plus étendue ou bien elle est à l'état gazeux.

Nous avons remarqué qu'aux limites des phases, par exemple à la surface des membranes, il existe une couche de molécules orientées dans laquelle la partie hydrophobique d'une molécule est dirigée vers la phase lipoïde tandis que la tête polaire est dirigée vers la phase aqueuse. Il est important de noter les changements qui se produisent dans les couches monomoléculaires artificielles si l'on introduit des substances au-dessous de ces couches, dans la phase aqueuse, ce qui reproduit *in vitro* l'introduction d'un agent pharmacologique dans un système de cellules vivantes. Nous avons trouvé, Schulman et moi, que l'addition de substances convenables, même à l'état de dilution extrême, sous des couches monomoléculaires, détermine un phénomène que nous avons dénommé « pénétration pelliculaire ». Les molécules injectés entrent ou pénètrent dans la couche pour former une couche mince mixte souvent plus stable que la couche originale. Une étude plus poussée a démontré que la composition de cette pellicule mixte ou complexe était équimoléculaire.

La condition nécessaire pour que cette pénétration se produise est que les groupes de tête polaires de la matière formant la couche mince puissent réagir avec le groupement de tête de la matière injectée. Cette action réciproque est de nature électrique, c'est, par exemple, une action ion-dipole ou une action dipole-dipole, mais elle peut être décrite chimiquement dans bien des cas comme une liaison hydrogénée, comme dans le cas de l'introduction d'acides sous des couches monomoléculaires d'alcool, ou d'un phénol sous une amine. De plus, tandis que des acides à chaîne courte, comme l'acide pélargonique, pénètrent lentement à travers une pellicule d'alcool cétylique, un acide à chaîne longue, comme l'acide myristique, pénètre rapidement. Le complexe acide-alcool qui en résulte est évidemment très stable, grâce à deux facteurs: la liaison hydrogénée entre les groupes « de tête » polaires d'une part, et, de l'autre, l'alignement et l'action réciproque qui se produisent entre les queues hydrocarbonées.

Il existe une autre classe de composés qui, lorsqu'on les injecte sous une couche monomoléculaire, ne la pénètrent pas, mais se fixent aux groupes polaires de tête qui forment la surface

[1] De ὁμαλος—un poisson plat.

inférieure de la couche monomoléculaire; on peut citer l'exemple de l'acide gallique et de l'acide tannique qui sont adsorbés sous les couches monomoléculaires d'amines à longues chaînes et de protéines, mais qui ne les pénètrent pas.

Un examen plus approfondi du processus de pénétration a montré que l'on pouvait le régler en modifiant la pression de la couche monomoléculaire en agissant par exemple sur la tension superficielle ou sur la tension interfaciale. Il est possible, à l'aide d'une pression appropriée, d'arrêter la pénétration. De nombreuses substances biologiquement actives présentent un pouvoir de pénétration remarquable; ainsi la saponine et la digitonine, à la concentration de quelques millionièmes, pénètrent très rapidement au travers de pellicules de cholestérol en produisant immédiatement une augmentation de la tension superficielle d'environ 50 dynes par cm. La spécificité de cette action est très marquée en ce sens que ces substances ne pénètrent pas au travers de l'acétate ni du stéarate de cholestérol, dans lesquels l'action réciproque avec les têtes polaires est affaiblie, et ils ne pénètrent pas non plus dans le calciférol dont la portion hydrophobique de la molécule a été modifiée. La digitonine pénètre mieux dans les pellicules de divers alcools que la saponine. Le groupe sulfate acide, comme par exemple celui du sulfate de cétyle sodé, réagit plus volontiers que le groupe polaire de la saponine ou même que celui de la digitonine. Une solution à trois millionièmes de cette substance, injectée sous une couche monomoléculaire d'un alcool, abaissera la tension superficielle d'environ 60 dynes/cm en quelques minutes.

On peut déterminer la spécificité des groupes polaires qui pourront pénétrer dans une pellicule de cholestérol en attachant le groupe à une chaîne hydrocarbonée de longueur donnée, C_{12} par exemple, et en examinant la pression obtenue par injection de solutions équimoléculaires au-dessous d'une pellicule de cholestérol dont la surface reste constante. On obtient de cette façon la série suivante:

$$-\overset{+}{N}H_3 > -SO_4' > -SO_3' >$$
$$-COO' > -\overset{+}{N}(CH_3)_3 > \text{Acides biliaires.}$$

Pour illustrer l'effet de la pression sur la pénétration d'une couche monomoléculaire par un réactif situé dans la couche inférieure, on peut citer l'exemple suivant: si l'on injecte du sulfate de cétyle sodé sous une couche monomoléculaire de cholestérol, la pénétration se produira avec la formation d'une couche monomoléculaire mixte ou complexe pourvu que la couche de cholestérol soit maintenue au-dessus d'une certaine compression critique. Cette pression varie avec la concentration de sulfate de cétyle sodé de la façon suivante:

Concentration de sulfate de cétyle sodé en gm/litre $\times 10^{-4}$	*Pression d'équilibre en dynes/cm permettant la formation d'un complexe*
1,0	17
2,0	32
3,0	38
4,0	45
5,0	47
6,0	48

Ces complexes ont leur importance dans beaucoup de réactions biologiques. Ainsi le sulfate de cétyle sodé en solution diluée hémolyse les globules rouges avec une grande facilité, mais cette action hémolytique disparaît par addition de cholestérol, mais subsiste si l'on ajoute de l'acétate de cholestérol ou du calciférol. D'autre part, avec les alcools à chaîne longue, l'activité hémolytique apparente est accrue. Ainsi, les sulfates à chaîne droite et les alcools hémolysent les globules sanguins; les alcools à chaîne longue sont, *per se*, trop insolubles pour effectuer cette hémolyse en solution, mais si on les rend solubles par formation d'un complexe avec un sulfate, leur activité est mise en évidence, le sulfate agit comme véhicule pour l'alcool.

On obtient des résultats intéressants par injection de certaines substances sous des couches monomoléculaires de protéines. Prenons comme exemples de substances de ce genre, la saponine, les acides gras à chaîne longue et le cholestérol, respectivement. Dans le premier cas, il n'y a que peu d'action réciproque. On peut suggérer que, puisque la saponine réagit aisément avec les couches monomoléculaires de protéines, ses propriétés lytiques sont dues à son action sur les lipoïdes de la paroi cellulaire et, en particulier, sur la fraction cholestérol. Par injection sous une protéine, les acides gras à chaîne longue, sous forme de savons, forment un complexe lipo-protéinique par pénétration de l'ion acide gras dans la couche protéinique. Par addition d'une nouvelle quantité de savon (*p*H 7,2) la couche monomoléculaire lipo-protéinique est déplacée ou « détergée » de la surface par une couche monomoléculaire d'acide gras, et entre dans la phase

globale sous forme de complexe lipo-protéinique. Cet effet est d'autant plus marqué que la chaîne acide est plus longue. Une limite est ainsi assignée à l'activité biologique d'une série homologue du fait que la pellicule superficielle peut être pénétrée et dispersée de la surface par l'action capillaire de la substance formant le complexe de pénétration, et amenée en solution. Nous avons trouvé, Schulman et moi, que ce phénomène se produisait dans le cas du dérivé du 4,4'-dihydroxy-dipropyl-stilbène lorsqu'on l'injecte sous une protéine.

Si l'on étale un mélange de protéine et de cholestérol, il en résulte la formation d'une couche monomoléculaire qui est un complexe lipo-protéinique. Par compression de la pellicule, le cholestérol est amené à la surface et la protéine est repoussée vers le bas, vers la phase aqueuse. Pour une pression de 21 dynes par cm, la séparation est complète, ce qui a pour résultat un changement radical de rigidité et d'élasticité de la pellicule, celle-ci passant de l'état de *gel* épais à celui de liquide. Nous obtenons éventuellement une pellicule de cholestérol au-dessous de laquelle est fixée la couche monomoléculaire de protéine. Si l'on réduit la pression, le cholestérol retourne dans la couche monomoléculaire protéinique pour former la pellicule mixte qui reprend immédiatement l'état de *gel*. Ces processus d'éjection et de restauration peuvent être effectués plusieurs fois avant que le système nee se détruise. Nous avons remarqué que la saponine peut pénétrer dans une pellicule de cholestérol mais pas dans une pellicule protéinique; nous trouvons — comme il était permis de le supposer — que l'injection de saponine n'affecte presque pas une pellicule comprimée de la couche monomoléculaire de cholestérol-protéine, le cholestérol étant protégé par la protéine sous-jacente. Toutefois la saponine réagira à basse pression avec la pellicule lipo-protéinique. On a trouvé que le plus grand changement de viscosité superficielle par compression est obtenu pour une concentration du lipoïde égale à 20 pour cent, concentration égale à la teneur en lipoïdes des membranes naturelles.

La découverte de substances pénétrant de façon sélective les couches monomoléculaires de protéines ou de lipoïdes nous permet de tirer des conclusions sur la nature de la surface de plusieurs types de cellules biologiques, ainsi les cils vibratiles du *Mytilus* semblent être surtout de nature lipoïdique et ceux du *Paramoecium* principalement protéiniques, tandis que l'hémolyse des globules rouges de sang des mammifères peut être provoquée aussi bien par des protéines que par des dérivés du cholestérol, ce qui amène à la conclusion qu'ils ont une surface lipoïdo-protéinique. Nous pouvons résumer ce que nous savons actuellement de l'analogie qui existe entre les réactions dans les couches pelliculaires et le comportement biologique de la manière suivante. Les substances adsorbées par les pellicules protéiniques, telles que le tannin, les dérivés du 4,4' dihydroxy-stilbène et les composés bibasiques ioniques à longue chaîne, immobilisent les paramécies, n'affectent pas les rotifères et agglutinent les globules rouges. Les substances qui pénètrent et dispersent les pellicules protéiniques, telles que les composés ioniques à longue chaîne, cytolysent les paramécies, n'affectent pas les rotifères et hémolysent les globules rouges. Les substances qui pénètrent dans les pellicules de cholestérol, y compris les composés ioniques à longue chaîne, la digitonine et la saponine, cytolysent les paramécies, n'affectent pas les rotifères et hémolysent les globules rouges. Il semble que la paroi cellulaire des rotifères diffère de celle des paramécies; elle consiste probablement en une enveloppe chitineuse plutôt que protéinique ou lipoïdique. Les substances qui pénètrent dans les couches minces d'acides gras, telles que les sels d'acides biliaires, n'ont aucun effet sur les infusoires ou les globules rouges, mais réagissent volontiers avec les cellules de nématocystes.

Nous avons déjà parlé du rôle de « véhicule » des complexes d'une substance potentiellement active, par exemple un sulfate à chaîne longue pour des alcools à chaîne longue. Dans ce cas, les deux substances agissent sur la couche monomoléculaire protéinique et la dispersent. On peut citer de nombreux cas analogues en biologie. Ainsi, on augmente sensiblement l'action germicide du phénol par addition de petites quantités de savons à chaîne longue, les savons et les phénols réagissant tous deux facilement avec les groupes aminés de l'enveloppe protéinique. Une amine à chaîne longue accroît notablement la vitesse de pénétration de l'hexyl-résorcine dans les vers intestinaux et, de la même façon, les savons augmentent la toxicité du curare. Si l'on ajoute un excès du véhicule pénétrant on constate une chute rapide de l'activité biologique des substances toxiques. Cette chute accompagne le début de l'agrégation ou formation de micelles par le véhicule dans la phase aqueuse. Considérons par exemple, la réaction du système savon-phénol avec les bactéries. Si l'on ajoute de faibles quantités de savon, un complexe savon-phénol

est adsorbé par l'enveloppe de la bactérie. Le phénol lui-même pénètre ensuite car il peut se fixer fortement aux groupes aminés présents dans l'enveloppe protéinique. Par addition d'une nouvelle quantité de savon il y a formation d'agrégats de molécules de savon ou « micelles », dans la phase aqueuse; le phénol se dissout dans les micelles et la quantité disponible pour l'action germicide diminue.

On observe encore un aspect quelque peu différent de ce mécanisme de pénétration « complexe » dans le processus de la sensibilisation. Ainsi, on peut sensibiliser diverses espèces de bactéries à l'action lytique de pénétrants du cholestérol par un traitement préalable par le cholestérol, qui est adsorbé. Peters et Wakelin décrivent une autre réaction de ce genre. Ils ont observé que le complexe ovoverdine qui contient une protéine et de l'astacine, pouvait être scindé par addition de petites quantités d'acides gras à chaîne longue, avec formation d'un savon contenant une lipo-protéine et déplacement et libération de l'astacine. Si l'on ajoute des ions calcium, on sépare le savon par formation d'un sel calcique insoluble, et le processus est renversé.

Une étude assez rapide de certains coagulants du sang, tels que l'héparine et les sulfates de cellulose synthétiques, nous a montré que leur activité biologique variait dans le même sens que la facilité avec laquelle elles pénètrent dans les couches minces de cholestérol, ce qui ferait penser que le processus n'est autre que la formation d'un complexe héparine-cholestérol à partir du complexe héparine-céphaline qui se trouve présent, avec libération de céphaline. On peut noter en passant que le changement produit dans l'énergie libre par la formation de ces complexes pénétrants est de l'ordre de 5.000 à 20.000 calories et que les actions réciproques polaires et non-polaires, contribuent toutes deux sensiblement à la stabilité du complexe, c'est-à-dire que la spécificité se trouve dans les deux parties des molécules réagissantes.

Nous avons déjà dit qu'il existait en dehors du groupe de substances qui réagissent et pénètrent dans les couches monomoléculaires et qui possèdent une certaine spécificité dans ces réactions grâce à: *a*) une action réciproque spécifique des groupes de « tête » et aussi à *b*) l'alignement des portions hydrophobiques, dans lesquelles les forces dispersantes, ou actions réciproques de van der Waals, entrent en jeu, une série de substances dans lesquelles, seuls, les groupes polaires de tête ont une action réciproque et dans lesquelles les molécules sont fixées à la base des couches monomoléculaires mais ne les pénètrent pas. Cette adsorption est accompagnée par un changement de potentiel à la limite de séparation des phases ainsi que d'une modification de la rigidité ou de la viscosité de la pellicule. L'examen de diverses couches minces met en évidence d'intéressantes variations des propriétés lorsque les groupes aminés libres dans les couches protéiniques monomoléculaires ont été amenés à réagir avec de groupes phénoliques par injection de divers types de phénols sous la couche monomoléculaire. L'acide gallique réagit lentement avec la couche protéinique mais l'acide tannique, même en solution très diluée, réagit rapidement. La couche monomoléculaire tannée n'est plus élastique et se comporte plutôt comme une peau mince. Si l'on injecte des produits de dispersion des protéines, comme par exemple l'oléate de sodium auquel il a déjà été fait allusion, on constate qu'ils n'ont plus d'action sur ces peaux. Il faut supposer que l'acide tannique est fixé aux groupes aminés de la protéine par plus d'un groupe hydroxyle et que le système est ainsi lié par des contacts en plusieurs points. Les 4,4′-dihydroxy-stilbènes se comportent de façon analogue mais on peut obtenir la dispersion des protéines par des chaînes aliphatiques de grandeur croissante.

On s'aperçoit que les substances ainsi adsorbées par les couches monomoléculaires de protéines sont celles qui possèdent la propriété d'agglutiner les globules rouges et qui tuent les paramécies sans cytolyse.

Certaines teintures, comme le vert Janus, sont lentement adsorbées par les couches monomoléculaires de protéines lorsqu'on les emploie sous forme de solutions faiblement concentrées. En augmentant cette concentration, la tension superficielle de la couche commence à augmenter et la teinture se comporte comme un agent de pénétration faible. Ici encore on voit comment se comporte la pellicule par son passage d'agent agglutinant à celui d'agent hémolysant ou, tout au moins, d'agent de sensibilisation.

Si l'on observe l'action des teintures sur des couches monomoléculaires de divers types de protéines, on acquiert des notions plus précises sur le mécanisme de la coloration sélective. On suppose généralement que la teinture d'une protéine comme la laine consiste simplement dans la formation d'un sel par réaction de l'ion acide de la teinture sur un groupe aminé basique de la laine. Mais le reste de la molécule de teinture, c'est-à-dire la partie hydrophobique, joue un rôle

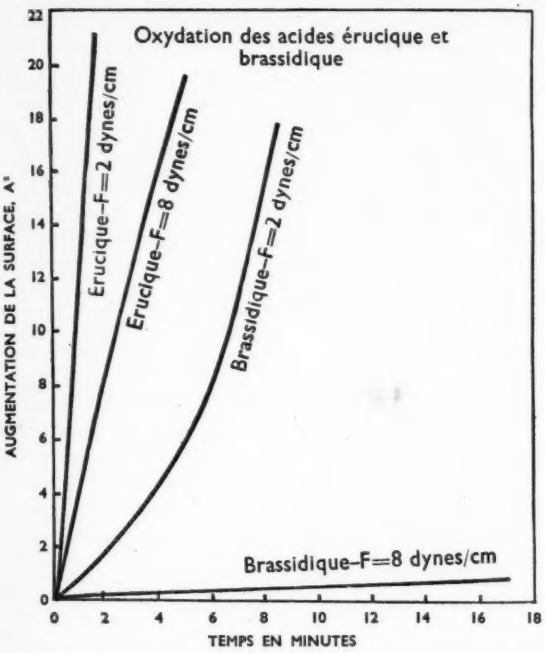


FIGURE 2 – *Oxydation des acides érucique et brassidique par le* $KMnO_4$ *à* 0,005 *pour cent et le* H_2SO_4 *à* N/100.

important dans le processus d'adsorption et il est possible d'obtenir celle des ions négatifs de la teinture par les protéines lorsqu'elles ont aussi une charge négative par un ajustement convenable du *p*H du milieu. Les charges des protéines albuminiques étant différentes de celles des globulines pour un *p*H donné, on trouve que l'on peut obtenir un degré élevé de sélectivité dans la coloration des diverses protéines.

Nous nous sommes occupés jusqu'à présent du mécanisme d'adsorption des couches monomoléculaires et de la pénétration au travers des pellicules. Ces facteurs jouent un rôle dans la pénétration des produits chimiques dans les cellules, c'est-à-dire dans la perméabilité apparente des parois cellulaires. Pour expliquer l'apparente perméabilité de diverses membranes naturelles aux substances lipoïdiques aussi bien qu'aux substances non-lipoïdiques, on a avancé la théorie de la structure en mosaïque de la paroi cellulaire. On considère qu'il y a des zones séparées de lipoïdes et de matières protéiniques formant la surface de la paroi et que ces zones s'étendent en profondeur à travers la membrane. Nous avons donc ainsi des voies de pénétration différentes pour chaque type de substance pénétrante. L'examen des chiffres obtenus pour les vitesses de pénétration révèle que celles-ci sont quelquefois très élevées et nous amène à penser que nous ne pouvons être en présence d'un processus normal de diffusion au travers des couches de lipoïdes ou de protéines. L'attention est ainsi dirigée sur la limite de séparation des deux constituants de la mosaïque. Si la substance diffusante est soluble dans l'une des phases et est en même temps capillairement active, elle s'accumule aux interfaces. En conséquence, la concentration superficielle peut être très élevée même pour des solutions faibles. La vitesse de diffusion étant proportionnelle au gradient de concentration, nous pouvons supposer que la vitesse de diffusion et, par conséquent, la vitesse de pénétration, sera plus grande aux surfaces de séparation des deux constituants de la mosaïque, les molécules diffusantes ayant leurs têtes polaires dans la substance non-lipoïdique de la mosaïque et leurs queues hydrocarbonées dans la portion lipoïdique. Les molécules diffusantes doivent pouvoir se mouvoir dans le gradient osmotique; il est essentiel pour cette raison que ni leurs têtes polaires ni leurs chaînes non-polaires soient fixées trop solidement aux groupes immobiles des deux portions de la paroi cellulaire. Il semble que le rôle des produits appelés « adjuvants » est, dans certains cas au moins, d'être adsorbés préférentiellement et de bloquer les groupes qui pourraient avoir une action retardatrice.

Le fait que les molécules aux interfaces soient orientées implique que certaines particularités deviennent évidentes lorsque l'on examine le processus des réactions chimiques qui se produisent entre l'un des réactifs sous forme de couche monomoléculaire orientée et l'autre qui est réparti dans l'une des phases. Les molécules attaquantes doivent s'approcher du groupe actif de la couche monomoléculaire et réagir avec lui. Si l'orientation de ce groupe actif est changée par renversement de la molécule, c'est-à-dire par expansion ou compression de la pellicule, nous pouvons supposer que la voie d'approche du corps réagissant sera modifiée. Ceci, à son tour, pourrait affecter la vitesse de la réaction chimique.

On peut donner plusieurs exemples des effets remarquables de ces changements d'orientation moléculaire superficielle sur la constante de vitesse. Le graphique (figure 2) montre l'effet de la compression de couches minces d'acides non-saturés sur leur vitesse d'oxydation par le permanganate de potassium dilué.

La différence de réactivité entre la forme *cis*

(érucique) de l'acide non-saturé dans laquelle la chaîne longue est replié à l'endroit de la double liaison, et la forme *trans* (brassidique) est nettement évidente. Il est impossible d'entasser les chaînes courbés suffisamment près les unes des autres par compression pour empêcher l'accès du permanganate de potassium aux groupes réagissants, mais la réaction avec les acides non-saturés *trans* peut être pratiquement arrêtée.

Une autre réaction intéressante est celle de l'attaque d'une couche monomoléculaire de lécithine par la lécithinase, enzyme contenue dans le venin du serpent. En injectant une solution à 0,001 pour cent de venin de serpent sous une pellicule de lécithine à 20° C et à un *p*H 7,2 on a obtenu les vitesses suivantes pour la transformation de la lécithine en lysolécithine.

Nombre de molécules de lécithine par cm² × 10⁻¹⁴	*Demi-temps de réaction en minutes*
1,04	0,5
1,27	4
1,57	32
2,11	90

On peut noter en passant qu'une concentration de venin aussi faible que $2,5 \times 10^{-6}$ pour cent peut être facilement décelée par observation de son action sur une couche monomoléculaire de lécithine.

Un système simple auquel on peut appliquer l'étude des phénomènes qui se produisent aux interfaces est celui des émulsions; on peut également l'appliquer à des cas plus spéciaux de ce système: par exemple aux agrégats moléculaires et aux micelles. Si l'on cherche à mesurer la tension interfaciale entre l'huile et l'eau dans un système tel que celui que nous avons déjà décrit, dans lequel il y a une action réciproque marquée ou formation d'un complexe entre un composé soluble dans l'huile, tel que le cholestérol, et un composé soluble dans l'eau, tel qu'un sulfate sodique à chaîne longue, on constate qu'elle est si basse que l'on ne peut employer les méthodes habituelles (inférieure à 0,1 dyne/cm). Si le composé liposoluble est remplacé par une molécule qui ne donne pas de complexe avec le composé soluble dans l'eau (ou vice-versa), tel l'acétate de cholestérol dans l'exemple précédent, la tension interfaciale est beaucoup plus élevée. Dans le cas précédent, pour une solution saturée d'acétate de cholestérol, elle est à peu près égale à 5 dynes/cm. En conséquence, s'il y a formation d'un complexe à la surface de séparation huile-eau, il suffit d'une très faible énergie pour rompre l'interface, tandis que s'il n'y a pas formation de complexe, l'interface est suffisamment stable.

Le botaniste John Gerard

L'oeuvre du botaniste anglais John Gerard, dont cette année marque le quatre-centième anniversaire, est un exemple de l'influence du jardinage sur le développement de la botanique en tant que science. Né en 1545, à Nantwich, dans le Cheshire, il fut attiré de bonne heure vers la médecine et visita, peut-être comme médecin sur un navire, la Scandinavie, la Russie, et peut-être la Méditerranée. Néanmoins, en 1577 il était installé à Londres et avait commencé l'étude des plantes et particulièrement de celles qui passaient pour avoir des propriétés médicinales. Il dirigeait les jardins de Lord Burghley et cultivait en même temps son propre jardin à Holborn. En 1596 il publia un catalogue des plantes qu'il avait cultivées; la liste comprenait plus de mille espèces différentes.

L'année suivante paraissait son oeuvre la plus volumineuse, intitulée *Herball*. Il y décrivait « non seulement les noms des diverses plantes, mais aussi leur nature, leurs proportions et leurs effets, leur multiplication et leur raréfaction, leur épanouissement et leur déclin, leurs caractères distinctifs et leurs diverses qualités, aussi bien pour celles que produit mon propre pays que pour celles que j'ai recueillies ailleurs ». *Herball* n'est pas une oeuvre originale, il est basé sur le *Stirpium Historiae Pemptades Sex* publié par Dodoens en 1583; mais Gerard y ajouta ses travaux originaux, et un exposé des découvertes faites par ses contemporains.

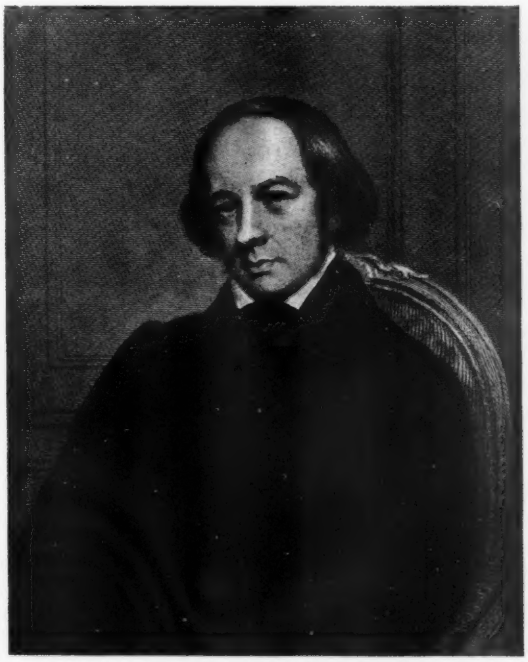
Herball est un mélange curieux de descriptions précises et de folk-lore contemporain. Certaines de ces histoires traditionnelles, notamment la description détaillée et illustrée d'un arbre produisant des oies vivantes en guise de fruits, ont dû mettre à rude épreuve la crédulité de ses lecteurs. Gerard mourut au début du règne de James I, on ignore la date précise de sa mort.

Sir Robert John Kane

T. S. WHEELER

Fils d'un rebelle irlandais, Robert Kane sut gagner la confiance du gouvernement de l'Irlande auprès duquel il fut nommé conseiller. A l'âge de trente-cinq ans, chimiste réputé dans toute l'Europe, il fut distingué par Sir Robert Peel et, nommé Directeur du *Museum of Irish Industry* et Président de *Queen's College* à Cork, il se consacra à l'enseignement et à l'administration. Son fils, l'amiral Sir Henry Kane, commandait le *Calliope* en 1889 au moment de sa fameuse évasion du port de Samoa.

L'année dernière les hommes de science irlandais célébraient le centenaire de la parution du livre de Sir Robert Kane, *Industrial Resources of Ireland;* cet ouvrage fit sensation à l'époque et le Premier Ministre, Sir Robert Peel, et son successeur Lord John Russell, en firent un chaleureux éloge devant le Parlement britannique. Kane lui-même, au cours de sa longue existence, atteignit à la célébrité non seulement comme éducateur, mais aussi comme chimiste. Le minerai « Kanéite » lui doit son nom; il reconnut avant Liebig l'existence du radical éthyle; il découvrit le procédé de purification de l'alcool méthylique par le chlorure de calcium; il fit le premier la synthèse du mésitylène à partir de l'acétone; et sa théorie « amidogène » de l'ammoniaque lui valut une réputation européenne. Il reçut la *Royal Medal*, et écrivit un manuel de chimie qui fut considéré à cette époque comme le meilleur ouvrage en anglais sur ce sujet. Il avait accompli la plus grande partie de son travail de chimie avant sa trente-cinquième année; Peel contribua à le détourner de la chimie en utilisant ses qualités dans d'autres directions.



Sir Robert Kane.

Le père de Kane, John Kean (*sic*), avait joué un rôle politique pendant les « troubles » de 1798, et dut fuir en France, où il passa sa période d'exil à étudier la chimie à Paris. De retour à Dublin, lorsque le calme fut rétabli, il prit le nom de Kane, et installa une usine de produits chimiques. Il réussit fort bien; et selon une tradition courante dans l'industrie irlandaise de l'acide sulfurique, la firme de Kane aurait été la première à construire et utiliser une tour de Gay-Lussac dans les Iles britanniques, et elle aurait installé plusieurs de ces tours dans des usines britanniques.

Robert John Kane, né à Dublin en septembre 1809, était le second fils de John. Elevé dans l'usine de son père, il s'intéressa naturellement très tôt à la chimie. Son premier article, de ton polémique, parut dans le *Quarterly Journal of Science, Literature, and Art* [1] vers la fin de 1828. Kane y démontrait que l'assertion d'un concurrent, fabricant d'acide à Dublin, selon laquelle le minerai de bioxyde de manganèse contiendrait du chlore, était erronée; le chlore provenait de l'acide chlorhydrique qui constituait une impureté de l'acide sulfurique employé pour ces expériences. L'année suivante Kane décrivait dans le même journal [2] l'arséniure de manganèse naturel, appelé maintenant « Kanéite »; il avait à peine vingt ans lorsqu'il fit cette découverte qui le rendit à jamais célèbre. A peu près au même moment il obtenait son

diplôme médical, mais il n'exerça jamais la médecine.

En 1830 Kane étudia la pharmacie à Paris. A son retour il publia son premier livre, *Elements of Practical Pharmacy*. La même année, 1831, étudiant de Lettres à *Trinity College*, à Dublin, où il était entré pour étendre sa culture générale, il fut nommé Professeur de chimie à *The Apothecaries' Hall* à Dublin. Peu après, à l'âge de vingt-deux ans il fut élu membre de la *Royal Irish Academy*. Vers la même époque il fonda le *Dublin Journal of Medical and Chemical Science*, qui existe toujours comme périodique purement médical sous le titre de *Irish Journal of Medical Science*. Il dirigea le *Journal* pendant plusieurs années et compila les sommaires d'articles qui constituaient un de ses éléments principaux. Il y publia également plusieurs articles sur diverses questions de chimie, et c'est dans le numéro du 1er janvier 1833 [3] qu'il annonça sa conviction de l'existence du radical éthyle. Liebig, travaillant sur des hypothèses de Dumas et Berzelius, émit la même opinion indépendamment en 1834. Dans la discussion qui suivit, Kane n'eut pas de mal à établir sa priorité. Il a rapporté [4] que, au moment où il exprima pour la première fois sa conviction, les chimistes de Dublin en firent un sujet d'amusement et de moquerie. Ainsi que l'a fort justement fait remarquer le Professeur J. R. Partington: « Leur sens de l'humour était évidemment supérieur à leur jugement » [5].

En 1834, Kane fut nommé Professeur de Physique à la Société Royale de Dublin; Edmund Davy, cousin de Sir Humphry Davy, et auteur de la découverte de l'acétylène était à la même époque Professeur de Chimie de la même Société. Sous les auspices de cette Société, Kane devait donner des séries de conférences publiques sur diverses branches de la physique; il étudia également la chimie des produits de distillation du bois, et mit au point son procédé de séparation au moyen du chlorure de calcium, de l'alcool méthylique pur à partir de l'esprit de bois. En 1837 il était en mesure d'annoncer à la *Royal Irish Academy* [6] que l'acétone (Kane l'appelait « alcool mésitique »), l'un des constituants de l'esprit de bois, donnait par chauffage avec de l'acide sulfurique un hydrocarbure que Kane appelait « mésitylène ». Bien qu'on n'en ait pas réalisé à l'époque toute la valeur théorique, cette réaction de Kane constituait, comme nous le savons maintenant, le passage d'un composé linéaire à un composé cyclique et elle est à la base de la détermination de la symétrie de l'anneau benzénique. Ce travail fut réalisé en partie dans le laboratoire de Liebig à Giessen, où Kane passa l'été de 1836.

Kane étudia également en détails les composés obtenus par action de l'ammoniaque sur les sels de mercure, de cuivre, et d'autres métaux. Ce travail fut considéré partout comme très important. Il reçut l'approbation de Berzelius [7] et dès 1838, Kane était connu dans toute l'Europe. La théorie sur laquelle était basé ce travail et selon laquelle l'ammoniaque est une amide de l'hydrogène dont l'un des atomes d'hydrogène est différent des deux autres, ne présente plus aujourd'hui aucun intérêt, mais le travail lui-même dénotait une grande habileté expérimentale. En 1840 Kane devint rédacteur du *Philosophical Magazine*, et il publia la même année un article [8] sur les substances colorantes des lichens, qui lui valut une Médaille royale de la *Royal Society*. En 1849 il fut élu membre de la *Royal Society*.

Aux environs de 1840, Kane publia en trois parties ses *Elements of Chemistry* qui, ainsi que l'indique la page de titre, comprenaient les découvertes et les applications les plus récentes de la chimie à la médecine, à la pharmacie, et aux arts. Cet ouvrage très complet, de plus de 1.200 pages, et écrit dans le style brillant de Kane, eut un gros succès. Faraday l'introduisit dans le programme de l'Ecole militaire de Woolwich, et Draper, de l'Université de New-York, en fit une édition américaine qui fut généralement adoptée dans les collèges des Etats-Unis. Draper déclara dans sa préface que cet ouvrage était certainement le meilleur de son espèce écrit en anglais.

Malgré la multitude de ses occupations pendant ces années d'entreprises enthousiastes, Kane trouva le temps de se marier. La future Lady Kane était Katherine Baily, nièce et héritière de Francis Baily, le fameux astronome anglais.

Nous arrivons maintenant à un point décisif de la vie de Kane: la publication, en 1844, de son livre, *Industrial Resources of Ireland*. Cet ouvrage, qui est une version développée de conférences faites sous les auspices de la *Royal Dublin Society*, était la première tentative d'évaluation et d'utilisation par des méthodes scientifiques des ressources industrielles du pays. Kane y traitait systématiquement des ressources en énergie (combustibles et force hydraulique), en capitaux et en main-d'oeuvre, et des ressources minières et agricoles. Il avait accumulé une quantité énorme de renseignements et de données.

Ce livre intéressa Sir Robert Peel, et, lorsqu'il

créa à Dublin un Musée de Géologie Economique comme addition à l'*Irish Geological Survey*, il nomma Kane Directeur de ce Musée. Peu après, il nomma Kane Président de *Queen's College*, à Cork; c'était l'un des trois collèges constituant la *Queen's University* destinée à instituer un enseignement supérieur en Irlande. Kane fut fait Chevalier quelques mois plus tard.

La famine qui éclata à ce moment là en Irlande, empêcha l'application pratique des données scientifiques recueillies par Kane sur les ressources industrielles du pays. Lui-même pouvait à peine remplir ses nouvelles fonctions car le gouvernement utilisa au maximum ses qualités d'administrateur en relation avec les mesures d'urgence prises pour lutter contre la famine.

Lorsque les récoltes de pommes de terre irlandaises furent détruites par la maladie de la brunissure, Peel envoya Lyon Playfair (resté célèbre pour avoir déclaré à la Reine Victoria que l'hydrogène et l'oxygène allaient avoir l'honneur d'entrer en réaction en sa royale présence), et John Lindley, Professeur de Botanique à *University College* de Londres, pour coopérer avec Kane dans une enquête sur la nature de la brunissure et sur les mesures à prendre pour la combattre. Le problème dépassait évidemment les ressources scientifiques de l'époque et ne put être résolu.

Kane fut également l'un des huit *Irish Relief Commissioners* ayant la lourde tâche de distribuer les produits alimentaires aux paysans affamés; il était également membre du *Board of Health* créé pour combattre une épidémie de typhus qui suivit la famine.

C'est ainsi que Kane cessa de s'occuper directement de recherche pure. Le reste de sa carrière ne manque pas d'intérêt car c'est la démonstration du fait que la recherche scientifique n'empêche pas un homme de réussir dans d'autres domaines de l'activité humaine. Jusqu'à l'époque de sa retraite, en 1873, Kane consacra son énergie à encourager le développement de l'éducation technique et universitaire en Irlande. Lorsqu'il fut nommé Président de *Queen's College*, à Cork, le gouvernement lui permit, à cause de l'intérêt qu'il prenait au développement industriel du pays, de rester Directeur du Musée de Géologie Economique qui, sous sa direction devint un musée industriel, et son titre fut modifié en « Musée de l'Industrie Irlandaise ». Une école de science appliquée y fut attachée et elle devint en 1867 le Collège Royal de Sciences d'Irlande. Kane réalisa ainsi son ambition de toujours de doter l'Irlande d'un enseignement technique supérieur. Lorsque l'organisation du collège fut terminée, le *Department of Science and Arts*, considérant, comme tout bon service gouvernemental, que « celui qui conduit des bœufs gras n'a pas besoin d'être gras lui-même », décida que « quelque profane ayant des qualités d'administrateur et suffisamment de distinctions pour avoir de l'autorité, mais libre de toute orientation scientifique particulière, . . . serait exactement ce qu'il fallait pour diriger une institution de ce genre » [9] et par conséquent exprimait ses regrets de ne pouvoir continuer à utiliser les services de Kane. Néanmoins, de sages conseils l'emportèrent et Kane fut nommé Doyen du collège pour la création duquel il avait tant fait. En même temps il établissait et développait *Queen's College* (aujourd'hui *University College*), à Cork.

Après sa retraite en 1873, le gouvernement irlandais nomma Kane à plusieurs postes honorifiques. Il mourut à Dublin en 1890.

Peu de chimistes irlandais, avant ou après Kane, ont acquis une telle réputation internationale. Mais, malgré les grands services rendus à la cause de l'éducation en Irlande, il y a peut-être lieu de regretter qu'il ait abandonné si tôt la chimie.

BIBLIOGRAPHIE

[1] KANE, R. J. « Observations on the Existence of Chlorine in the Native Peroxide of Manganese, etc.». *Quart. J. of Sci., Lit., and Art*, 1828 (**ii**), 286.

[2] *Idem.* « Chemical Examination of a Native Arseniuret of Manganese ». *Quart. J. of Sci. Lit., and Art*, 1829 (**ii**), 381.

[3] *Idem.* « Theory of the Ethers ». *Dublin J. of Med. and Chem. Sci.*, 1833, **2**, 348.

[4] *Idem.* « Notice on the Theory of the Aethers ». *Phil. Mag.*, 1839, **14**, 165.

[5] PARTINGTON, J. R. *Short History of Chemistry*, Londres, 1939, 233.

[6] KANE, R. J. « Researches on the Combinations derived from Pyroacetic Spirit ». *Proc. Roy. Irish Acad.*, 1837, **1**, 42.

[7] BERZELIUS, J. J. *Rapport à l'Académie des Sciences de Suède*, Stockholm, 1837;
Voir aussi: WÖHLER, F. *Jahr. über die Fortschr. der physik. Wiss.* Tübingen, 1838, **17**, 179.

[8] KANE, R. J. « On the Chemical History of Archil and Litmus ». *Phil. Trans. Roy. Soc., Londres*, 1840, 273.

[9] *Fourteenth Report of the Science and Art Department*, Londres, 1867, Apendice A, page 2.

Les alchimistes de Teniers

JOHN READ

Il est facile de comprendre l'attraction exercée sur l'imagination des peintres par l'atmosphère romantique et mystérieuse de l'alchimie. Les alchimistes eux-mêmes étaient souvent des personnages pittoresques, et leurs laboratoires constituaient un sujet idéal. Le Professeur Read, historien bien connu de la chimie, fait ici une charmante étude des peintures d'alchimistes de David Teniers et nous donne des exemples caractéristiques des oeuvres de ce peintre.

Brueghel le Vieux et Stradanus furent des précurseurs éminents de cette remarquable floraison de peintres hollandais et flamands dont les oeuvres ont donné au XVIIème siècle tant d'éclat, de couleur et de grâce. La plupart de ces artistes étaient, comme leur prototype le « Paysan » Brueghel, profondément épris de la vie familiale et villageoise de leurs paysans. Ils aimaient peindre des études de genre de ces scènes familières, ainsi que de personnages curieux et de décors étranges. Leur promptitude à saisir les détails curieux et drôles explique sans doute pourquoi un si grand nombre d'entre eux furent inspirés par cet être étrange, l'alchimiste, et son entourage plus étrange encore. Parmi les nombreux artistes célèbres de cette époque, il est facile de distinguer David Teniers le Jeune (figure 1) comme le peintre par excellence de l'alchimie. Sa vie occupe la presque totalité du XVIIème siècle.

La famille Teniers est un exemple remarquable de l'hérédité du talent artistique. Il y eut quatre David Teniers, en succession directe, et tous quatre étaient des peintres; le premier naquit en 1582 et le quatrième mourut en 1771, à eux quatre ils ont couvert presque deux siècles. Le père de David Teniers le Vieux (né en 1582) était Julien Teniers (ou Taisner), mercier à Anvers. Ses fils Julien et David devinrent tous deux peintres, et David fut élève de Rubens et étudia aussi à Rome. David Teniers le Jeune (1610–1694) naquit à Anvers et commença à travailler dans l'atelier de son père auquel il doit son inspiration et sa manière. Il travailla peut-être aussi dans l'atelier de Rubens, et il épousa en 1637 Anna Brueghel qui était à cette époque élève de Rubens. Il avait un frère plus jeune, Abraham Teniers, qui fut aussi un peintre renommé.

David Teniers le Jeune peignit des centaines de tableaux représentant des sujets très variés. Il est remarquable par son coup de pinceau délicat et spirituel, la fraîche harmonie et la transparence de ses coloris, et la minutie avec laquelle il reproduit les plus petits détails. Son talent était si universel « qu'il pouvait imiter n'importe quel genre de peinture au point de tromper les experts eux-mêmes »; mais il s'intéressa surtout à la vie paysanne et aux personnages et tableaux qui présentaient quelque chose de piquant ou de drôle. Il peignit des paysans en train de boire, des paysans menant joyeuse vie, des paysans à table, des paysans jouant aux quilles, des paysans devant un feu, des rustres s'empiffrant, des paysans dansant, un paysant fumant, des fêtes et des noces villageoises, des paysages flamands, des intérieurs d'auberges, de fermes et de cuisines, une vieille femme pelant une poire et une autre coupant du tabac, l'ivrogne, le joueur de cornemuse, le rémouleur, le charcutier, le médecin de village. Il était fasciné par l'alchimiste et ses mystérieuses opérations et il peignit plus de vingt tableaux sur ce thème inépuisable.

Teniers, comme beaucoup de ses contemporains, ne se désintéressait pas d'un sujet lorsqu'il l'avait peint une ou deux fois. Il pouvait revenir indéfiniment au même thème, en le traitant chaque fois sous un angle légèrement différent. Cette façon de travailler caractéristique de Teniers fut un des facteurs de sa fécondité et de sa puissance créatrice. On trouve des exemplaires des peintures de Teniers en assez grand nombre dans les grands musées et les galeries d'art; mais les chimistes modernes qui connaissent ses peintures d'alchimistes, ne les connaissent que par des reproductions données par des livres ou des journaux, de gravures qui ont été faites d'après l'original. Il existe de très nombreuses estampes d'alchimistes, gravées d'après Teniers et d'autres peintres, et certaines d'entre elles sont des oeuvres de valeur dues à des graveurs de talent.

Beaucoup de ces estampes sont « retournées ».

FIGURE 1 – *David Teniers* (1610–1694). *Ce portrait d'un alchimiste par Teniers est considéré comme un portrait de l'artiste lui-même.*

FIGURE 2 – « *Le Plaisir des Fous* ». *Cette reproduction photographique de la gravure retournée a été à son tour retournée pour donner la même disposition que le tableau original.*
(*D. Teniers Inv., P. Basan, Exc.*)

Certaines existent d'ailleurs sous les deux formes; l'une est parfois plus rare et a par conséquent plus de valeur que l'autre! On peut généralement reconnaître les estampes retournées, parce que les personnages y sont gauchers. Ainsi, dans la gravure faite par Pierre Basan d'après le tableau de Teniers appelé parfois « Le Grimoire d'Hypocrate », le personnage central manipule l'agitateur avec sa main gauche et tient le Grimoire dans sa main droite, ce qui est inhabituel pour un homme qui n'est pas gaucher [1]. Dans la gravure faite plus tard par Francesco del Pedro d'après le même tableau, c'est l'inverse qui se produit, car la disposition est la même que celle de la peinture originale, reproduite figure 3. Une planche gravée à l'endroit donne une estampe retournée, qui est donc plus facile à obtenir que l'image inverse.

La figure 5 montre un intérieur d'alchimiste caractéristique, c'est une reproduction d'une gravure retournée faite par Michon et Lorieux. Ce tableau est nettement différent des peintures d'alchimistes antérieures dues à Weiditz et à Brueghel. L'élément caricatural est absent et le personnage central a quelque chose d'inspiré. L'atmosphère du laboratoire est calme et ordonnée. Le centre de la composition est l'alchimiste. Il est le personnage principal, éclairé par un rayon de lumière venant de la fenêtre ouverte. Il ne travaille pas en famille, il n'a pas de distractions. Le laboratoire n'est ni une forge ni une cuisine: c'est une pièce conçue et équipée pour des travaux d'alchimie. On ne voit aucun signe de mysticisme, ni sous forme d'appareils de magie, ni sous forme d'inscriptions sur les murs. En fait, ce tableau de Teniers confirme l'aphorisme de Liebig: « L'alchimie n'a jamais, à aucun moment, été autre chose que de la chimie ».

Les détails sont rendus avec la clarté et la précision propres à Teniers. Le creuset ne règne plus en maître sur les autres instruments; il reste en bonne place, mais l'alambic fait son apparition,

FIGURE 3 – *Un intérieur d'alchimiste. Appelé parfois « Le Grimoire d'Hypocrate ».*
(D'après le tableau original de Teniers.)

FIGURE 4 – *Un alchimiste dans son laboratoire.*
(D'après le tableau original de Teniers.)

Planche ci-contre — voir page 99.

FIGURE 5 – *Le Chimiste.*
(Peint par David Teniers. Gravé à l'eau-forte par Michon et terminé par Lorieux.)

Les alchimistes de Teniers rangeaient leurs appareils, et même leurs livres, principalement par terre: de nombreux objets de verre ou de terre s'y trouvent dans ce tableau. Le grand coffre à charbon de bois est un trait caractéristique, de même que le crâne et le petit tableau fixés au mur, et le poisson suspendu au plafond. Le poisson suspendu est parfois remplacé dans les tableaux d'intérieurs d'alchimistes par une salamandre ou un crocodile; dans les tableaux analogues représentant des salles de consultation de médecins, on trouve souvent l'image d'un ange placée de la même façon. Il devait être difficile de travailler la nuit dans ce laboratoire, car l'éclairage artificiel semble être limité à deux chandelles, placées au-dessus et sur le côté de la cheminée.

L'impression de profondeur est donnée par les personnages de l'arrière-plan, et le chat courant après une souris dans l'espace intermédiaire. Ce sont là des éléments caractéristiques des intérieurs d'alchimistes de Teniers, de même que le spectateur qui regarde par la haute fenêtre percée dans le mur du fond.

Comme toujours chez Teniers la note de couleur dominante du tableau original consiste en une gamme de chaudes teintes brunes, allant du brun clair au brun chocolat en passant par le brun rouge. La robe et le bonnet de l'alchimiste sont bleu foncé, bordés de fourrure brune. Un sac de cuir et une clef pendent à sa ceinture et il est chaussé de savates.

Le tableau original est signé par l'auteur et porte la date 1648; il mesure environ 52,5 cm sur 40 cm. Il a eu une existence mouvementée. Avant la Révolution française il faisait partie, avec d'autres tableaux de Teniers, de la collection du duc d'Orléans. Par la suite il resta pendant des années dans une collection privée en Angleterre. Depuis 1937 il appartient à la collection Fisher de peintures historiques à Pittsburgh, en Pennsylvanie.

Un tableau de Teniers appartenant à la collection de Dresde (figure 4), représente un type d'intérieur d'alchimiste beaucoup plus compliqué. Ce grand laboratoire a deux foyers, chacun surmonté d'une vaste hotte pour éliminer les fumées et vapeurs. Celui de l'arrière-plan a un feu nu, entretenu au moyen d'un énorme soufflet, comme dans une forge. Les petits feux couverts placés sur l'autre foyer, au premier plan, sont entretenus par de petits soufflets à main. Les appareils sur ce foyer sont arrangés avec soin et compétence; l'alchimiste peut en même temps maintenir son creuset à la bonne température et surveiller la distillation dans son alambic à deux tubulures.

Parmi les objets plus petits, le sablier, le chandelier portatif, et les capsules de pavot séchées attirent l'oeil et l'imagination. Le chat turbulent du plus petit laboratoire est remplacé par un chien tranquille qui considère les souris avec une attention toute de commande. Le groupe familier de l'arrière-plan donne une impression de profondeur; le personnage central de ce groupe, tenant à la main un petit flacon, semble être un portrait de Teniers lui-même. En dehors de l'alambic brisé qui se trouve sur le sol, tout est soigneusement rangé; dans l'ensemble, ce laboratoire donne une impression d'ordre et de compétence.

Dans cette oeuvre Teniers emploie librement et avec bonheur divers tons de brun; le bleu-gris des pierres domine également. Le poisson suspendu est d'un vert terne; les taches vives des feux sont toujours d'un rouge éclatant.

On peut avoir une idée des variations de Teniers sur le thème alchimique en comparant le dernier tableau dont nous venons de parler (figure 4) avec « Le Grimoire d'Hypocrate » (figure 3). Dans les peintures originales le personnage principal est placé à gauche. Il y a peu de différence entre les arrière-plans des deux tableaux: grande fenêtre, soufflet, foyer, groupe de personnages et poisson suspendu sont des traits communs. Dans « Le Grimoire », la petite fenêtre du fond et le spectateur sont absents, et au premier plan la table ronde a été déplacée vers la gauche à la place du foyer de l'autre tableau. L'alambic est remplacé par un coffre à charbon de bois, et une meule à aiguiser occupe la place de l'enclume à l'arrière-plan.

Les peintures d'alchimistes, comme les autres, ont souvent été copiées, parfois très fidèlement, par des élèves ou des admirateurs du peintre[1]. Il arrive que ces copies soient prises à tort pour des originaux. Dans quelques cas, le copiste a cherché à perfectionner l'original. Par exemple, dans une charmante copie du « Grimoire », qui se trouvait dans la collection de Sir William Pope [2], un personnage a été ajouté, c'est un jeune garçon debout dans l'espace vide au milieu du tableau original (figure 3); on a ajouté quelques appareils, par terre au premier plan, et un vase et un dessin sont accrochés au mur, au-dessus de la tête de l'alchimiste. Ce tableau était attribué à « T. Wyck », bien que ce soit typiquement une composition de Teniers, sans aucune des caractéristiques remarquables de Wyck.

Teniers apporte aussi certaines modifications à l'alchimiste lui-même. C'est habituellement un homme âgé et calme; mais il est parfois plus jeune; ou ce peut être un bossu, ou même un singe. La fameuse caricature par Teniers (figure 2) de l'espèce la plus inférieure de charlatan, singeant bêtement les gestes de l'alchimiste sage et érudit, montre un singe assis devant le foyer et manipulant un soufflet; elle est intitulée « Le Plaisir des Fous ». Un autre tableau, entièrement différent, représente trois amours qui occupent seuls le laboratoire. Deux d'entre eux, représentant l'alchimiste et son assistant, sont occupés près du foyer, et l'autre met des pièces de monnaie dans une bourse placée sur l'habituelle table ronde aux trois pieds sculptés (figures 3 et 4). Une grosse bulle de savon irisée flotte dans l'air à la place du poisson suspendu. Ce tableau charmant est sans doute basé sur le motif *ludus puerorum* de l'alchimie, et puisque la bourse est remplie au lieu d'être vidée, il semble que « Le Grand Oeuvre » soit vraiment un jeu d'enfant pour ces amours alchimistes.

[1] Il existe un de ces exemples de copie fidèle dans la collection de St. Andrews. Elle a été faite par J. J. Rink, en 1693, et nous la reproduisons ici en couleur. En 1775, T. Major fit une gravure retournée de l'original, qui se trouvait alors « Dans la collection de Hen: Isaac », sous le titre de THE 'LABORATORY (The Elaboratory), et dédiée à William Pitcairn, Dr en Médecine. Jorma publia à Paris une estampe non retournée du même tableau, et intitulée « Le jeune chimiste ».

BIBLIOGRAPHIE

[1] READ, J. *Prelude to Chemistry*, Londres, 1936, 164, 305, et Planche 29.

[2] *Idem.* « The Pope Collection of Alchemical Paintings and Engravings ». *Nature*, 1941, **147**, 243.

L'auteur remercie Mr Chester G. Fisher, de Pittsburgh, Pensylvanie, pour la photographie reproduite figure 2.

Sons éoliens

E. TAYLOR JONES

Le sujet principal de cet article est l'action d'un courant régulier d'air produisant des mouvements vibratoires capables de donner des sons musicaux. L'auteur donne un exposé de la théorie tourbillonnaire de ces mouvements et cite quelques-unes de ses applications (notamment l'estimation de la vitesse initiale d'une balle de golf). Il décrit et explique également une nouvelle sorte de son éolien, différent de ceux qui sont dûs à l'action tourbillonnaire.

C'est Lord Rayleigh qui donna le nom de « sons éoliens » aux sons d'une hauteur bien déterminée que l'on entend lorsque le vent souffle en travers sur une corde ou un fil métallique tendus, ou sur une baguette mince; ou lorsqu'on déplace rapidement et transversalement dans l'air un de ces solides. Les sons d'une harpe éolienne, le bourdonnement des fils télégraphiques, et le son produit par une canne « coupant l'air », en sont des exemples typiques. Les sons éoliens n'ont aucun intérêt musical, mais la théorie de leur mode de production a d'autres applications et présente un intérêt considérable en physique.

FIGURE 1 – *Lord Rayleigh.*
(Avec l'autorisation des Syndics de l'University Press, Cambridge.)

Ces sons étaient appelés par les premiers physiciens qui les étudièrent « sons de frottement », car on pensait qu'ils étaient dûs à l'air frottant la corde comme un archet de violon qui imprime à la corde de petits mouvements de va-et-vient le long des crins. Lord Rayleigh a expliqué la vibration produite par l'archet comme étant due au léger excès du frottement au repos par rapport au frottement par glissement, qui permet à la corde d'échapper légèrement en arrière lorsque l'archet commence à glisser sur elle, et l'archet a un plus grand travail à faire dans le mouvement en avant, que celui qu'il rencontre dans le mouvement de la corde en arrière, fournissant ainsi l'énergie nécessaire à la continuité du mouvement. Mais on ne peut s'attendre à ce que les vibrations éoliennes soient entretenues de façon analogue, puisque le frottement de l'air augmente avec la vitesse relative du vent et de la corde, et la force exercée par le vent pour retarder le mouvement de la corde serait plus grande que pour l'aider. Lord Rayleigh a également montré expérimentalement que les vibrations éoliennes d'une corde ne sont pas parallèles au courant d'air mais lui sont perpendiculaires.

L'étude minutieuse de l'écoulement d'un liquide au voisinage d'un cylindre fixe placé dans ce liquide a fourni la véritable explication. On sait que le liquide au contact immédiat de la surface du solide ne glisse pas par-dessus ce solide, mais qu'il est au repos par rapport à lui. Dans un liquide de faible viscosité, la vitesse à une courte distance de la surface est voisine de celle du courant principal, de telle sorte qu'au voisinage du solide il existe un considérable gradient de vitesse transversale au courant. Dans une telle couche, il y a tendance à un mouvement de rotation, ou « tourbillonnement », dû au frottement visqueux des portions du courant se déplaçant par rapport les unes aux autres.

Si la vitesse du courant est très faible, l'effet retardateur du solide a peu d'influence sur la nature générale du courant, le liquide passant à l'arrière du cylindre et les lignes d'écoulement ayant à peu près la même forme en avant et en arrière de celui-ci. Mais si la vitesse du courant est plus grande, le liquide ne suit pas le contour du solide à l'arrière, et s'en éloigne sur les côtés en entraînant les couches de tourbillonnement et laissant entre elles une région protégée du courant principal par le solide. Cette région ne reste pas longtemps calme, elle est rapidement occupée par deux tourbillons dont les mouvements de rotation sont de sens opposé, comme l'indique la figure 2.

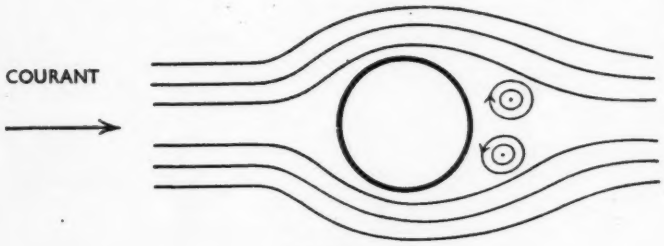


FIGURE 2

Tant que les deux tourbillons sont d'égale force il n'y a pas de circulation en courbe fermée entourant le cylindre et les tourbillons, mais si la vitesse du courant s'accélère davantage, les tourbillons s'allongent dans la direction du courant, et deviennent inégaux, l'un d'entre eux quittant le cylindre et se déplaçant avec le courant sous forme d'un tourbillon libre. Quand ceci se produit, il s'établit une circulation autour du cylindre, qui provoque l'entrée en jeu d'une force transversale. Un troisième tourbillon apparaît à la place du premier, le second se sépare bientôt pour devenir libre, et il s'établit des conditions telles que des tourbillons sont libérés alternativement de chaque côté du cylindre, formant dans le sillage deux rangées pas tout-à-fait parallèles et généralement moins régulières que le dessin de la figure 3.

La vitesse des tourbillons libres descendant le courant est inférieure à celle du courant principal, car chacun d'eux tend à entraîner les autres à tourner autour de lui, l'ensemble de leurs effets sur l'un d'eux étant alors un mouvement opposé à celui du courant.

Mallock en 1907 et Bénard en 1908 ont décrit des trajets de tourbillons. On peut les produire et les observer aisément en déplaçant horizontalement une mince baguette verticale dans l'eau d'un récipient; les ombres des dépressions causées par les remous sont projetées sur le fond grâce à une petite source de lumière placée au-dessus du récipient. On peut les rendre visibles dans l'air au moyen de fumée et dans l'eau au moyen de poudre déposée à la surface: c'est la méthode employée par H. Rubach pour photographier le sillage. E. G. Richardson a utilisé une méthode stroboscopique pour l'étude des vibrations éoliennes.

La fréquence de libération des tourbillons dans l'air dépend surtout de la vitesse du courant et du diamètre du cylindre, et elle est voisine, pour une gamme étendue de valeurs pour ces deux quantités, du cinquième de leur quotient. C'est la force latérale périodique due à la libération des tourbillons de chaque côté du fil métallique qui le fait vibrer transversalement au vent si la fréquence de la force s'accorde avec l'une des vibrations naturelles du fil, comme dans la harpe éolienne ou les fils télégraphiques. On peut également faire résonner de cette façon les cordes d'un violon en les relâchant de telle sorte qu'elles soient juste tendues et en plaçant l'instrument horizontalement près d'une fenêtre à guillotine en partie ouverte, à travers laquelle souffle un vent assez fort. Dans ce cas les sons entendus sont généralement des harmoniques élevées des cordes dont les vibrations favorisent certainement la séparation des tourbillons alternativement de chaque côté.

On entend souvent les sons tourbillonnaires causés par les vibrations périodiques de pression près du cylindre, même si le cylindre ne prend pas lui-même part à la vibration, comme dans le sifflement d'une baguette mince déplacée rapidement dans l'air. Dans le cas du ballant d'un club de golf on entend un mélange de sons dont le plus

FIGURE 3

aigu est produit par l'extrémité du manche la plus proche de la tête du club; cette partie est la plus mince et celle qui se déplace le plus rapidement. Un joueur moyen par exemple, peut produire en jouant une crossée, un son qui est une tierce majeure (proportion 5/4) au-dessus de celui d'un diapason 512, donnant une fréquence de 640 vibrations par seconde. Le diamètre du manche, à son extrémité mince, étant par exemple 8 mm, on trouve que la vitesse du manche juste avant l'impact est d'environ 25 m par seconde. En tenant compte du fait que la tête du club se déplace plus vite que le manche, on peut considérer que la vitesse de la tête du club juste avant l'impact est voisine de 28 m par seconde, soit 100 km à l'heure. Un joueur puissant peut balancer son club à une vitesse presque double. La vitesse à laquelle la balle est projetée dépend surtout des masses et de l'élasticité de la balle et de la tête du club, et elle est supérieure d'environ 46 pour cent à celle de la tête du club avant l'impact. Un joueur moyen peut donc chasser la balle à 146 km, le joueur puissant à 288 km à l'heure.

En 1896, le Professeur P. G. Tait mesura directement avec un pendule balistique, la vitesse initiale d'une balle de golf, chassée par un bon joueur. Le résultat le plus élevé était 66 m par seconde; et il pensait que par suite des conditions de l'expérience, ce résultat était inférieur de 10 pour cent environ au maximum possible.

La théorie du sillage tourbillonnaire a été appliquée au calcul de la résistance d'un liquide au mouvement uniforme d'un solide le traversant. Cette application a été faite par Kármán en 1912, pour un cylindre ou tout autre corps allongé se déplaçant transversalement dans un volume étendu de liquide. En admettant que les tourbillons soient tous de la même force, et qu'ils soient disposés en deux rangées parallèles de longueur infinie, avec des sens de rotation opposés comme dans la figure 3, on démontra que la configuration d'un système de ce genre n'est stable que si les tourbillons d'une rangée sont en face des points médians entre ceux de l'autre et si la distance entre les rangées est une certaine fraction de la distance entre les tourbillons dans chaque rangée. On supposait que cet arrangement existait dans le sillage à une certaine distance du solide, la vitesse du liquide en un point quelconque de cette partie du sillage étant calculée en termes de la vitesse du courant principal et de la force des tourbillons. On peut déterminer cette dernière quantité à partir des vitesses observées pour les tourbillons par rapport au liquide calme à une certaine distance en avant du cylindre.

Kármán calcula la résistance au mouvement du solide en formant une équation exprimant que le taux d'augmentation du moment en avant dans un volume rectangulaire contenant le solide et quelques-uns des tourbillons et se déplaçant avec eux, est égal à la force en avant exercée par le solide sur le liquide *plus* la vitesse d'écoulement du moment du liquide à travers la borne du volume *plus* la pression en avant résultante sur la borne. La poussée en avant exercée par le solide sur le liquide est égale à la poussée en arrière exercée par le liquide sur le solide, i.e. à la résistance des tourbillons, et les autres termes de l'équation peuvent être calculés à partir des expressions connues pour la vitesse du liquide dans le sillage. La formule obtenue indique que la résistance des tourbillons est proportionnelle à la densité du liquide, à la dimension transversale du solide, au carré de la vitesse du courant, et à un facteur numérique qui peut être déterminé à partir d'observations sur l'espacement et le mouvement du système de tourbillons. On trouva que les résultats ainsi obtenus s'accordaient avec certaines mesures directes de la résistance de l'air aux mouvements de cylindres et de plaques. La résistance des tourbillons est le résultat de la pression normale du liquide à la surface du solide, et elle est entièrement distincte, et généralement supérieure à ce que l'on appelle la résistance par frottement superficiel, qui est due à des forces tangentielles. La tendance à la formation des tourbillons, et leur résistance, peuvent être fortement diminuées en effilant ou en carénant le solide afin de réduire sa courbure à l'arrière.

Les premières observations sur les sons éoliens ont été faites par Strouhal avec un appareil dans lequel un fil métallique d'environ 50 cm monté sur un cadre tournait autour d'un axe parallèle à sa longueur (figure 5). Si on remplace le fil par une bandelette de caoutchouc fin dont le plan est tangent à la surface du cylindre sur lequelle elle tourne, on obtient une nouvelle sorte de son éolien, plus puissant, plus régulier, et de meilleure qualité que celui du fil métallique. La hauteur de ce nouveau son est pratiquement indépendante de la vitesse de révolution, c'est généralement celle de la vibration transversale fondamentale de la bandelette; mais on obtient parfois des harmoniques.

Ces nouveaux sons ne sont pas dûs à une action tourbillonnaire bien qu'il se forme certainement des tourbillons sur les bords de la bande en

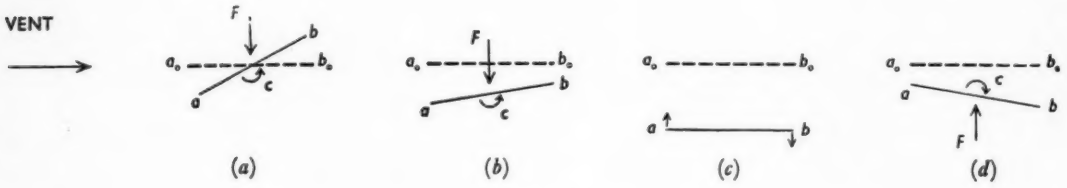


FIGURE 4

révolution, en effet, à des vitesses élevées on peut entendre les sons aigus tourbillonnaires, dont la hauteur varie avec la vitesse, en même temps que le nouveau son plus grave et plus régulier. Il semble que les vibrations donnant naissance aux nouveaux sons soient dues à l'action combinée du couple et de la force de déviation s'exerçant sur la bandelette lorsque son plan est incliné sur le courant d'air. Lord Rayleigh a montré que lorsqu' on place ainsi un disque ou une plaque, ils subissent l'action d'un couple qui tend à les faire tourner de sorte que leur plan forme un angle droit avec le courant.

La figure 4 illustre la façon dont les nouveaux sons sont produits et entretenus, le trait discontinu a_ob_o représente la position d'équilibre de la portion centrale de la bandelette. Une légère rotation accidentelle de la bandelette permet au vent, soufflant de gauche à droite de la faire tourner dans la position ab (figure 4 (*a*)), dans laquelle la force déviatrice F, i.e. la composante transversale de la poussée du vent, agit de façon à faire dévier la bandelette dans la position indiquée dans la figure 4 (*b*). Le couple C et la force déviatrice F augmentent tous deux avec l'angle de rotation jusqu'à ce que celui-ci atteigne 40° environ. Le déplacement de la bandelette de sa position d'équilibre, et par conséquent aussi la force de redressement, sont plus grandes sur le bord d'attaque *a* qu'en *b*, aussi *a* atteint-il son point critique avant *b*. En position 4 (*c*) la portion de bandelette est de nouveau parallèle à a_ob_o mais les bords *a* et *b* se déplacent dans des directions opposées, et la bandelette est tournée de telle façon que son autre face est exposée au vent comme dans 4 (*d*). La force déviatrice F est renversée et aide au mouvement de retour. Il est clair que la force déviatrice F est pratiquement en phase avec la vélocité transversale de la bandelette, et qu'elle est par conséquent capable d'entretenir efficacement le mouvement vibratoire. La vibration de la bandelette est évidemment une combinaison de mouvements de flexion et de torsion, mais la tension de la bandelette étant élevée, la fréquence est déterminée surtout par ce facteur et n'est pas modifiée de façon

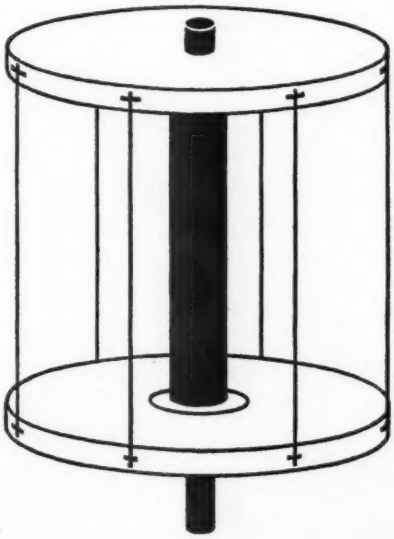


FIGURE 5

appréciable par la rigidité de torsion. Mais le mouvement de rotation joue un rôle essentiel dans l'entretien de la vibration, à la fois en donnant naissance à la force déviatrice transversale et en faisant « virer de bord » la bandelette à chaque fin de tour en présentant son autre face au vent.

Les champignons parasites des racines

S. D. GARRETT

Un sol fertile fourmille d'organismes vivants, et la complexité de leurs effets combinés met le cultivateur et l'homme de science en face de problèmes infinis. Dans l'ensemble, les champignons qui parasitent les racines des plantes paraissent être les ennemis de l'homme, mais, ils ont aussi leur utilité. Il se pourrait même que, lorsqu'on sera en possession de toutes les données, l'opinion soit entièrement renversée.

Dans le microcosme qui constitue le sol, les champignons ne le cèdent en nombre ni en importance à aucun autre groupe d'organismes. Comme saprophytes ils décomposent la matière organique, à la surface ou dans le sol, et aident ainsi à transformer les débris végétaux en substances nutritives assimilables par les plantes vertes. Lorsqu'ils vivent sur les racines ils peuvent parfois être utiles, mais plus généralement ils gênent le développement des plantes cultivées.

Pour mieux comprendre l'évolution et l'écologie des champignons parasites des racines, et leur parenté avec l'ensemble de la flore cryptogamique du sol, il est bon de les considérer parallèlement avec l'écologie de la végétation de surface. La surface de la terre est colonisée principalement par les plantes vertes autotrophes. Excepté dans les régions pauvres, peu favorables à la croissance des végétaux, la compétition pour la possession du sol est très vive. A la surface du sol, cette compétition est surtout une rivalité pour l'accès à la lumière; à l'intérieur du sol c'est une compétition pour l'eau, pour les substances nutritives du sol et pour l'obtention d'un point d'appui pour les racines. Pour les champignons hétérotrophes du sol, il n'y a pas de compétition pour la possession du sol, mais pour celle de matière organique. La plus grande partie de la masse du sol est minérale, aussi le nombre des champignons du sol et des autres micro-organismes présente-t-il de grandes variations locales. Le nombre de micro-organismes peut par exemple être centuplé au voisinage immédiat des racines des plantes.

Ce sont les plantes vertes ou des fragments de ces plantes, qui, après leur mort, constituent la plus grande partie des matières organiques permettant le développement des champignons et des autres micro-organismes du sol. Lorsqu'une plante meurt, ses racines sont rapidement envahies par divers micro-organismes du sol et surtout par certaines espèces de champignons. Les champignons qui constituent les colonies prédominantes sont ceux qui sont les plus aptes à décomposer les tissus d'une plante donnée dans les conditions particulières du sol. A mesure que la colonie se développe et que le substrat se décompose, le milieu se modifie, et ce sont d'autres micro-organismes qui prédominent, il s'établit ainsi une succession de micro-organismes. Comme la masse de matière organique est limitée et finit par s'épuiser, le point final de la série microbienne est zéro. La succession des micro-organismes du sol qui se développent sur une substance organique diffère donc quelque peu de celle qui se produit pour la végétation de surface colonisant un nouvel habitat; le point final de la succession en surface est le maximum d'association, c'est-à-dire la communauté végétale la plus hautement développée que l'habitat puisse porter.

Pour pousser plus loin l'analogie avec l'écologie de la végétation de surface, il faut rappeler que certains habitats exposés, défavorables à la croissance végétale en général, tels que dunes de sable, bancs de galets et rocher dénudés, sont habités par des formes végétales hautement spécialisées. Ces plantes hautement spécialisées peuvent, grâce à leurs caractéristiques particulières, vivre dans ces régions inhospitalières. Elles ont ainsi échappé à la concurrence très vive caractéristique d'habitats plus favorables. Chez les champignons, ce rôle de « fuyard » est joué par les champignons parasites des racines. Grâce à leur aptitude spéciale à s'installer et à se développer dans cet habitat inaccessible aux champignons saprophytes du sol, i.e. les racines de plantes vivantes, ils ont échappé à la compétition pour l'existence en tant que saprophytes.

La spécialisation a ses inconvénients, aussi n'est-il pas surprenant de constater que les plus spécialisés parmi les champignons parasites des racines ne possèdent que faiblement, ou pas du tout, la faculté de vivre longtemps comme saprophytes

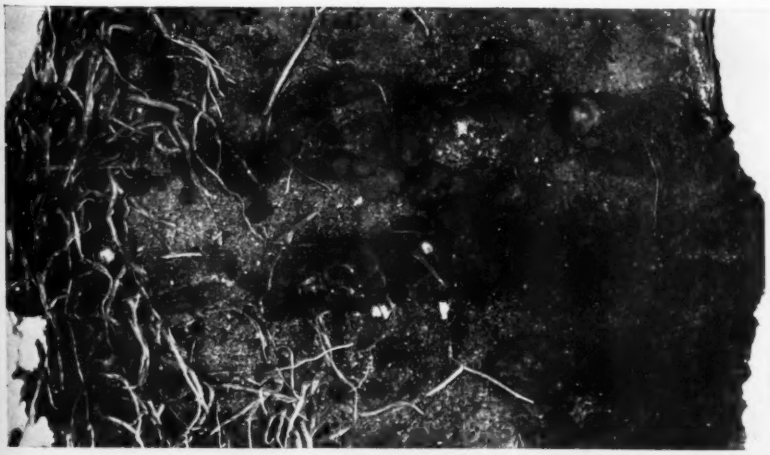
1

2

3

4

FIGURE 1 – *La maladie du « take-all » dans un champ d'orge en Angleterre.*
FIGURE 2 – *Filaments de couleur sombre du champignon du « take-all »* (Ophiobolus graminis) *poussant sur une racine de blé.*
FIGURE 3 – *Jeune plant de chou atteint de hernie.*
FIGURE 4 – *Filaments de couleur sombre du champignon de la pourriture violette de la racine* (Helicobasidium purpureum).
FIGURE 5 – *Sclérotes de couleur sombre du champignon de la pourriture violette de la racine* (Helicobasidium purpureum).
FIGURE 6 – *Jeunes filaments de couleur claire* (*indiqués par « a »*) *du champignon de la maladie de la racine rouge* (Poria hypolatericia).



5

6

(Illustrations reproduites avec la permission de la Station expérimentale de Rothamsted.)

dans le sol. Leur existence saprophytique consiste à survivre dans des conditions assez précaires dans les tissus des racines qu'ils avaient parasitées. De nombreux champignons parasites des racines ont, dans une certaine mesure, pallié à ce défaut en donnant naissance à des organes spécialisés, tels que les spores dormantes et les sclérotes, qui permettent au parasite de survivre pendant les mois ou les années maigres.

Si l'on considère la symbiose comme le point culminant de l'évolution du parasitisme, les champignons parasites des racines les plus hautement développés sont incontestablement ceux des mycorhizes. La présence de champignons associés aux racines de nombreuses plantes vertes est un fait si normal et si constant que de nombreux chercheurs ont cru qu'elle était nécessaire à la croissance et au développement normal de la plante. La plupart des arbres sylvicoles, particulièrement les conifères, ont leurs racines enveloppées d'un manchon d'hyphes de champignons; l'anatomie et la structure interne des racines ainsi infectées, aussi bien que leur apparence extérieure, sont modifiées par la présence de ces champignons. Les premiers chercheurs donnèrent le nom de mycorhizes aux racines ainsi infectées, pour exprimer que ce phénomène représentait à leur avis une véritable symbiose entre le champignon et la racine. Le manchon de champignons entourant ces mycorhizes ectotrophiques remplace les poils absorbants de la racine. Dans les couches d'humus acide typiques du sol des forêts, ces mycorhizes sont indubitablement plus efficaces que les racines non infectées, ceci a été prouvé expérimentalement. De plus, les forestiers ont souvent éprouvé de grandes difficultés à acclimater des conifères exotiques sur un nouvel emplacement, à moins d'avoir mis dans les trous préparés pour recevoir les sauvageons, de la terre ou de l'humus provenant d'un endroit où poussait un arbre de la même espèce, infecté par un champignon mycorhizal.

Chez les arbres sylvicoles les champignons associés sont pour la plupart extérieurs et forment avec les racines de leurs hôtes des mycorhizes ectotrophiques, tandis que chez de nombreuses espèces d'orchidées et de bruyères les champignons sont généralement à l'intérieur des racines et les mycorhizes sont dits endotrophiques. Beaucoup d'espèces d'orchidées ont des graines extrêmement petites et il semble que la présence du champignon mycorhizal approprié soit essentielle à la germination et au développement de la jeune plante. Certaines orchidées saprophytes, dépourvues de chlorophylle, dépendent dans une telle mesure des champignons associés pour se procurer les éléments nutritifs du sol que l'on peut considérer l'orchidée comme le parasite du champignon!

Un moyen fondamental de tenir en échec les maladies des racines pour les récoltes annuelles est l'assolement, mais son efficacité dépend de la spécialisation présentée par la plupart des champignons parasites des racines. Privés de plantes non résistantes, ces champignons disparaissent graduellement du sol car ils ne peuvent soutenir la lutte avec les saprophytes ordinaires du sol. Pour que l'assolement donne les meilleurs résultats contre ces maladies, il faut donc espacer autant que possible la culture des plantes appartenant à la même famille botanique. Dans le passé, des pertes catastrophiques causées par la maladie du « take-all » du blé, en Australie (*voir* figures 1 et 2), et celle du « Texas root-rot » du coton, aux E.-U., ont été le résultat d'un assolement mal conçu. L'alternance des cultures est moins efficace contre les champignons parasites des racines dont la période d'activité parasitaire se termine par la production de spores dormantes ou de sclérotes. Ainsi les spores dormantes unicellulaires de l'agent de la hernie des choux (*Plasmodiophora brassicae*) peuvent rester au repos dans le sol pendant trois ou quatre ans ou davantage, et causer ensuite une infection grave de la prochaine récolte de crucifères (*voir* figure 3). Le sclérote pluricellulaire du champignon *Helicobasidium purpureum*, agent de la pourriture violette de la betterave à sucre et d'autres plantes, se comporte de même (*voir* figures 4 et 5). Il faut donc un assolement prolongé pour les terrains fortement infectés par l'un ou l'autre de ces parasites. Des recherches récentes ont montré que l'on peut hâter la disparition des spores dormantes ou des sclérotes par certains procédés agriculturaux, tels que l'emploi de certains engrais organiques tels que l'engrais vert, la culture de certaines plantes spéciales, et l'emploi de cultivateurs rotatifs ou d'autres instruments travaillant le sol en profondeur. Grâce à ces procédés et à d'autres (désignés par le terme général d'hygiène agricole), qui permettent d'éliminer rapidement du sol les débris végétaux infectés, l'alternance des cultures est rendue incontestablement plus efficace. En dernier ressort on peut prendre des mesures palliatives applicables aux récoltes en croissance, afin de diminuer les pertes dues aux foyers d'infection qui n'ont pu être éliminés par l'assolement et les mesures générales d'hygiène. Parmi ces mesures, la plus

importante est l'emploi des engrais artificiels; on peut souvent, en donnant à la récolte en cours de croissance les éléments nutritifs nécessaires, réduire considérablement le pourcentage des pertes dues à la maladie. Un autre palliatif bien connu est le chaulage pour lutter contre la hernie des crucifères.

Les champignons parasites des racines sont également très importants dans la culture des plantations sous les tropiques. Malheureusement pour le planteur, les plantations tropicales sont généralement établies sur du terrain fraîchement défriché, et les champignons des maladies des racines passent des racines de leurs hôtes de la jungle à celles des jeunes plants (*voir* figure 6). Une plantation est généralement établie pour de nombreuses années sans qu'il puisse y avoir, comme dans la rotation annuelle des cultures, des périodes pendant lesquelles le sol ne renferme pas de racines de plantes non résistantes. Il faut donc prendre grand soin au moment du défrichage pour l'établissement d'une plantation, d'éliminer du sol tout foyer d'infection.

Il fallait jusqu'à présent, pour obtenir ce résultat, procéder à un travail de fouille très onéreux pour arracher toutes les racines. Mais R. P. N. Napper a mis au point récemment, au *Rubber Research Institute* de Malaisie, une méthode extrêmement originale de lutte contre les maladies des racines. La méthode de Napper ne demande aucun bêchage et seulement un minimum de défrichage avant la plantation des jeunes hévéas. Par la suite, des ouvriers spécialement instruits inspectent les jeunes arbres, à intervalles de quatre à six mois, pour rechercher les symptomes d'infection des racines. Pour ces inspections on met à nu la racine principale et les racines latérales de chaque arbre, et si l'on découvre la présence d'un mycélium on remonte jusqu'à sa source, une racine enfouie infectée appartenant à une plante de la jungle. Cette racine infectée est alors arrachée et détruite, mais l'infection des racines du jeune hévéa est en général décelée assez tôt pour pouvoir être enrayée par un traitement très simple. On arrache le mycélium du champignon pathogène, qui est encore au stade épiphytique ou superficiel, et l'on frotte la surface de la racine avec une solution de sulfate de cuivre à 2 pour cent. Le succès de cette méthode dépend de la régularité des inspections qui permet de découvrir la menace d'infection avant que le mycélium du champignon ait pénétré jusqu'aux tissus internes de la racine.

Une découverte récente faite au Nyassaland par R. Leach permettra certainement de réaliser un grand progrès dans la lutte contre les maladies des racines dans les plantations des régions tropicales. R. Leach a trouvé que beaucoup des maladies des racines dans les jeunes plantations, sont dues aux champignons qui se développent sur les racines moribondes des souches d'arbres de la jungle *après* l'abattage de ces arbres. Ainsi que l'a démontré Leach, après l'abattage, les racines des souches perdent leur faculté de résister à l'invasion par certains champignons parasites qui se développent abondamment sur ces racines et de là passent sur celles des jeunes arbres. Leach trouva que si les arbres sont tués par baguage, environ un an avant l'abattage, ce ne sont plus des champignons parasites mais des saprophytes inoffensifs qui pénètrent dans les racines. D'après un travail ultérieur dirigé par Napper en Malaisie, il semble probable que l'injection dans les arbres de certains poisons des végétaux tels que l'arsénite de sodium, puisse être utilisée dans le même but.

Dans la culture en serre, on a résolu le problème de la lutte contre les maladies des racines en stérilisant périodiquement la terre à la vapeur. Ce traitement du sol, qui est plutôt une stérilisation partielle, a pour but la destruction de tous les micro-organismes pathogènes et des insectes nuisibles, sans atteindre la plupart des micro-organismes utiles. Le traitement par la vapeur a l'avantage sur les méthodes chimiques essayées jusqu'ici de tuer à la fois les champignons pathogènes pour les racines, les nématodes et les insectes nuisibles, et les graines de mauvaises herbes. Le formol, qui est actuellement le concurrent principal de la vapeur, est inactif contre les nématodes, les insectes nuisibles et la plupart des graines de mauvaises herbes.

De plus, le traitement par la vapeur restaure la fertilité du sol, et donne une augmentation substantielle de rendement. Cette augmentation se produit même pour des sols qui ne contenaient précédemment que peu de germes pathogènes. C'est en partie aux champignons parasites des racines que l'on doit l'adoption par de nombreux cultivateurs de plantes de serre, du traitement périodique du sol par la vapeur, traitement qui améliore l'état et la fertilité du sol et par conséquent la récolte. Mais ces champignons ont joué un rôle beaucoup plus important dans l'histoire de l'agriculture mondiale, en rendant peu lucrative la monoculture de plantes épuisant le sol, telles que le blé en Australie, et le coton dans le sud des E.-U. Dans l'avenir les historiens de l'agriculture trouveront peut-être que, dans l'ensemble les champignons parasites des racines ont été les bienfaiteurs de l'humanité.

Interprétation moderne de la théorie de la valence

W. G. PALMER

La théorie classique de la valence a rendu de grands services à la chimie, mais ceci d'une façon empirique. La connaissance approfondie de la structure atomique a placé le problème sur un plan différent et les principes bien établis de la mécanique des quanta offrent le moyen d'expliquer le mode et la cause des combinaisons chimiques. W. G. Palmer nous aide, dans cet article, à comprendre la notion de valence.

Depuis l'époque de Dalton, le plus grand problème de la chimie a été de trouver une réponse aux questions suivantes: 1) *Comment* les atomes se combinent-ils? 2) *Pourquoi* les atomes se combinent-ils? Toute combinaison chimique est accompagnée d'une libération d'énergie. L'existence de soit-disant composés endothermiques est illusoire car ils ne sont endothermiques que vis-à-vis d'autres composés plus stables des mêmes atomes. Ainsi l'ozone O_3 est plus stable que le système $O + O + O$; l'oxygène O_2 est beaucoup plus stable que le système $O + O$, naturellement O_3 est endothermique vis-à-vis de O_2, c'est à dire moins stable. Le diagnostique de la combinaison chimique reste toujours la libération d'énergie, mais la chimie seule n'indiquant pas la source d'énergie ne peut faire prévoir d'une façon générale si des atomes donnés se combineront et elle ne peut fournir qu'une réponse incomplète et empirique à la question 2). La mécanique des quanta y répond d'une façon plus qu'empirique, comme nous le verrons bientôt, mais fournit à la question 1) une réponse qui ne peut s'appliquer jusqu'à présent qu'aux molécules les plus simples, tout au moins pour le chimiste qui n'est pas spécialisé dans les mathématiques de la physique moderne.

Tirons d'abord de la mécanique des quanta une image de la réaction $H + H = H_2$, en gardant présentes à l'esprit les questions 1) et 2) précédemment citées, et assurons-nous par les mêmes moyens que les réactions $H_2 + H = H_3$, $He + H = HeH$ et $2He = He_2$ ne peuvent se produire normalement puisqu'elles sont accompagnées d'une absorption d'énergie. Lorsque deux atomes isolés sont mis en présence plus intimement, l'union chimique peut se produire lorsque la distance internucléaire devient suffisamment faible. Imaginons que les noyaux soient encore plus rapprochés jusqu'à s'unir finalement en un seul, le noyau de « l'atome uni ». Cet atome, bien qu'il ait été constitué par une synthèse imaginaire est, tout comme les atomes constituants, un atome réel sur lequel la spectroscopie donne des renseignements précis quant à ses niveaux d'énergie. Les atomes originaux sont représentés sur la figure 1 par He et l'atome uni par Be^8. Il faut imaginer que les niveaux d'énergie associés avec les orbitales des électrons au cours du processus de condensation varient suivant des lignes telles que celles que l'on a tracées sur la figure (ces lignes sont représentées par des droits pour la clarté du diagramme) car le principe d'exclusion

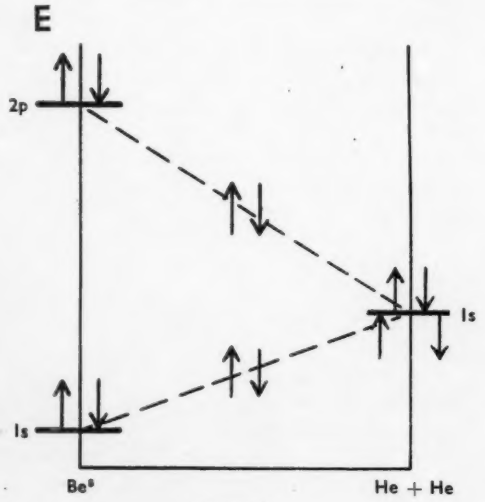


FIGURE 1

n'admet pas plus de deux électrons au niveau le plus bas de chaque atome. Tout le processus de condensation est évidemment une absorption continue d'énergie, même si l'on ne tient pas

compte de la répulsion de Coulomb entre les noyaux. Lorsque les deux atomes originaux sont de l'hydrogène, l'atome uni sera He^2 (figure 2) mais le diagramme gardera les mêmes caractères que la figure 1. Si les spins des électrons des atomes H ont la même direction, chacun doit adopter une orbitale différente dans l'atome uni

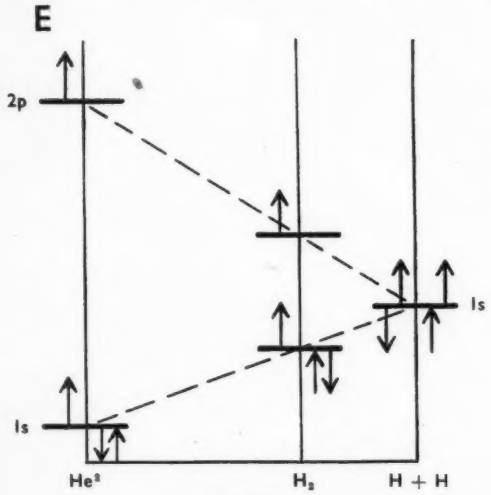


FIGURE 2

et le processus de condensation présente encore une énergie croissante, c'est à dire que deux atomes H à électrons « parallèles » se repoussent quelle que soit la distance qui les sépare (figure 3 (*a*)). Mais si les spins sont opposés, les deux électrons adopteront l'orbitale moléculaire inférieure de la figure 2 et la condensation se produira avec libération d'énergie. En tenant

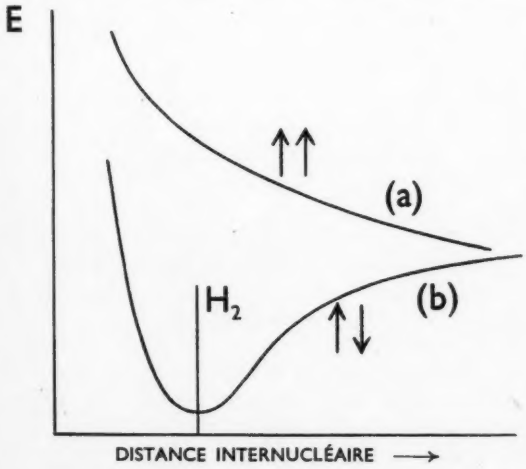


FIGURE 3

compte du fait que le processus s'arrêterait par accroissement de la répulsion nucléaire, nous concevons l'existence d'une distance internucléaire amenant un équilibre dans l'association de deux atomes d'hydrogène. Ceci représente la molécule H_2 (figure 3 (*b*)). On a cherché à montrer dans la figure 4 ce qui se produit dans le

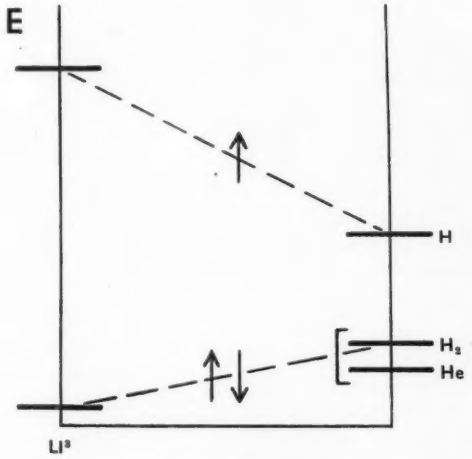


FIGURE 4

cas de la « condensation » de $H_2 + H$ ou de $He + H$. Il est clair que dans les deux cas il n'y a que répulsion.

Nous obtenons donc la représentation d'une liaison chimique type, telle que H–H. Elle consiste en deux électrons *reliés deux à deux en spin* et occupant une seule orbitale *moléculaire*. Dans le cas du système $H + H^+$, qui n'a qu'un électron, celui-ci peut évidemment pénétrer dans l'orbitale « de liaison » inférieure lorsque l'atome et l'ion se rapprochent l'un de l'autre. Un électron « isolé » peut donc exercer une action de liaison dans l'ion moléculaire H_2^+, mais la liaison sera plus faible que la liaison à deux électrons, comme l'examen du schéma suivant permet de le voir:

$$\begin{array}{ccccc} H & + & H & \longrightarrow & H_2 \\ \downarrow & & \downarrow I_H & & \downarrow I_{H_2} \\ H & + & H^+ & \rightarrow & H_2^+ \end{array}$$

et dans lequel I_H et I_{H_2} représentent respectivement l'énergie d'ionisation de H, 13,5 électron-volts, et de H_2, 15,3 électron-volts. On voit clairement que la différence entre l'énergie dégagée dans les deux réactions est $I_{H_2} - I_H =$

TABLEAU I

Nombre d'électrons	Etats normaux					Etats d'excitation					Espèce d'atome
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
1	1										H
2	2										He, Li^+, Be^{++}, H^-
3	2	1									Li
4	2	2				2	1	1			Be
5	2	2	1			2	1	1	1		B, C^+
6	2	2	1	1		2	1	1	1	1	C, N^+, B^-
7	2	2	1	1	1	2	2	2	1		N, O^+, C^-
8	2	2	2	1	1	2	2	2	2		O, N^-
9	2	2	2	2	1						F, O^-
10	2	2	2	2	2						Ne, F^-, O^{--}

1,8 électron-volts. On sait que l'énergie de la réaction $H + H = H_2$ est 4,5 électron-volts (ou 103 cal/mol); par conséquent celle de $H + H^+ = H_2^+$ est 2,7 électron-volts (62 cal/mol). Nous en concluons que la « force » d'une liaison à un électron est à peine supérieure à la moitié de celle d'une liaison à deux électrons. Nous voyons d'autre part que le pouvoir de combinaison de l'hydrogène cesse brusquement avec la formation d'une seule liaison, comme dans H–H. Nous voulons maintenant suggérer le principe suivant pour la valence. *Un atome peut former autant de liaisons qu'il peut fournir d'électrons doués de spins non couplés dans l'atome.* Pour appliquer cette idée, nous pouvons dresser un tableau tel que le tableau I dans lequel on représente sous forme graphique les configurations électroniques des atomes de la Série I (He et H) et de la Série II (Li–Ne) du système périodique. Lorsque des atomes sont en cours de combinaison chimique, nous devons les représenter en quelque sorte comme immergés dans un bain d'énergie — l'énergie de formation du composé — et une partie de cette énergie peut être employée à amener les atomes à des états d'excitation supérieurs, si ceux-ci ne sont pas trop éloignés, du point de vue énergie, de l'état basique ou état normal. C'est pourquoi nous montrons dans notre tableau non seulement la distribution des électrons entre les orbitales disponibles à l'état normal, mais encore pour n'importe quel état d'excitation au voisinage de l'état normal. Les données sur lesquelles est basé le tableau I sont tirées des résultats détaillés et précis fournis par la spectroscopie atomique. L'omission d'un état d'excitation pour He ne signifie naturellement pas qu'il n'en existe pas pour cet atome, mais simplement qu'ils sont tellement supérieurs à l'état normal qu'ils ne pourraient entrer en jeu dans aucune réaction chimique d'énergie connue. Nous considérons par conséquent que la valence chimique normale correspond au plus grand nombre d'électrons non-couplés observés à l'état normal ou à un état d'excitation voisin. C'est d'après ce principe que nous dresserons tableau II, montrant les valences prévus pour les éléments des Séries I et II. Pour H, He, Li, N, O, F et Ne, la valence mise en oeuvre correspond à l'état normal; pour Be, B et C, les valences normales sont celles d'états d'excitation. L'attribution de valences définies aux ions aussi bien qu'aux atomes neutres sera peut-être une nouveauté pour certains lecteurs, mais notre

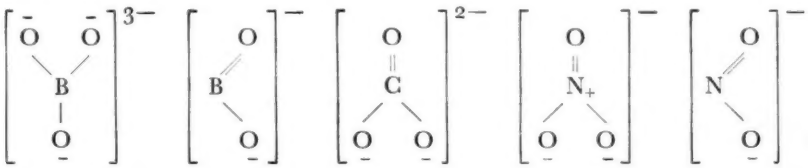
principe place ces ions sur le même pied que les atomes. Les atomes et les ions de la Série III (Na–Cl) sont compris dans le tableau II parce que l'étude spectroscopique montre que les configurations électroniques de cette série sont semblables à celles des séries précédentes, le nombre quantique passant de 2 à 3.

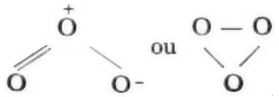
En appliquant le principe de la saturation de la valence avec lequel les chimistes sont depuis longtemps familiarisés, nous pourrons construire des molécules dont nous donnons quelques exemples ci-dessous:

Hydrures: $(BH_4)^-$, CH_4, $(CH_3)^-$, NH_3, $(NH_4)^+$, H_2O, $(H_3O)^+$, $(OH)^-$, HF

Molécules et groupes tels que: N_2: $N \equiv N$, $\bar{C} \equiv \overset{+}{O}$, $-C \equiv N$, $-\overset{+}{N} \equiv \bar{C}$

Ions d'oxyacides:



Ozone: 

Anhydride carbonique:

$$O = C = O, \text{ ou } \overset{+}{O} \equiv C - \bar{O}$$

Protoxyde d'azote: $N \equiv \overset{+}{N} - \bar{O}$, ou $\bar{N} = \overset{+}{N} = O$

Oxysulfure de carbone:

$$S = C = O, \overset{+}{S} \equiv C - \bar{O}, \text{ ou } \bar{S} - C \equiv \overset{+}{O}$$

On pourra constater que notre théorie de la valence permet d'attribuer à chaque espèce moléculaire plus d'un schéma de diagramme de liaison, ce qui n'est pas nouveau en chimie. Il y a deux types d'alternatives: 1) comme dans le cas de l'ozone, où l'on a deux formes distinctes; 2) comme dans le cas de CO_2, N_2O et COS, où les diagrammes affectent la même forme (linéaire). Dans le cas 1) on pourra déterminer à l'aide d'essais physiques appropriés le diagramme qui convient. Dans le cas de l'ozone ces essais montrent que « l'angle de valence » n'est pas 60°, mais presque 120°, ce qui ne peut s'accorder qu'avec le premier schéma. Les cas du type 2) sont plus compliqués parce que les diagrammes représentent non seulement la même structure, mais pratiquement la même énergie de formation, et, par conséquent, la même stabilité. Il nous faut encore faire appel à la mécanique des quanta qui nous apprend que la totalité des « ondes » électroniques moléculaires des diverses formes se combineront en une seule forme d'onde parce qu'elles présentent la même énergie et c'est cette unité *unique* qui représente l'état réel de la molécule. Malheureusement nous ne possédons pas de moyen convenable pour représenter graphiquement un tel état moléculaire, et ce que l'on peut faire de mieux c'est d'imaginer toutes les formules en surimpression; mais nous devons nous appuyer sur la mécanique des quanta avancée pour décider de l'importance relative de chaque impression. Ceux de nos lecteurs au courant des discussions récentes sur les questions de chimie reconnaîtront ici ce que l'on désigne sous le nom de « résonance » ou « mésomérisme ». Lorsque l'on emploie des diagrammes de liaison conventionnels on est souvent obligé de leur reconnaître des formes multiples, et cette idée doit être poussée plus loin. Nous devons distinguer non seulement entre O et S dans COS, mais entre les atomes d'O dans CO_2, $(CO_3)^=$, $(NO_3)^-$, etc. Il y a ainsi en réalité des groupes de diagrammes comme ceux qui figurent dans le tableau IV.

Lorsque ceux-ci sont surimprimés, il faut donner à chacun des caractères la *même* importance, parce qu'ils correspondent à une énergie de formation identique. Il en résulte que CO_2 présente une symétrie parfaite par rapport à un plan passant par l'atome de C, O_3 et $(NO_2)^-$ ont la forme de triangles isocèles et non scalènes, tandis que $(NO_3)^-$ et $(CO_3)^-$ ont une symétrie trigonale parfaite autour de l'atome de N ou de C. Un raisonnement identique nous conduit à attribuer une symétrie tétraédrique aux ions répondant à la formule générale XO_4, comme $(SiO_4)^{4-}$, $(PO_4)^{3-}$, $(SO_4)^{2-}$ et $(ClO_4)^-$.

TABLEAU II

Valence	0	1	2	3	4
Espèce d'atome	He, Ne	H, Li	Be, O	B, N	C
Série I *et* Série II	Li^+, Be^{++}	F	N^-	C^+, C^-	N^+
	H^-, F^-	O^-		O^+	B^-
	O^{--},				
Série III	A,	Na	Mg, S	Al, P	Si
	Na^+, Mg^{++}	Cl		S^+	P^+
		S^-			

Ce plan, tel qu'il est indiqué, montre la *quadrivalence* comme étant un maximum pour chaque élément. Les chimistes qui connaissent des molécules parfaitement stables, telles que PF_5, SF_6, P_4O_{10}, et SO_3, hésiteront à accepter cette limite du pouvoir de combinaison des éléments. On a tenté de diverses façons de faire entrer de telles molécules dans le cadre simple du plan précédent en faisant appel, par exemple, aux liaisons à un électron et aux liaisons ioniques (comme dans les électrolytes), mais elles pèchent toutes d'une façon ou d'une autre. En attaquant ce problème nous pourrons noter les valences attribuées pour des raisons basées sur la chimie aux éléments P, S et Cl, comme l'indique le tableau III.

TABLEAU III

Phosphore	3 (PH_3); 5 (PF_5)
Soufre	2 (H_2S); 4 (SO_2); 6 (SO_3,SF_6)
Chlore	1 (HCl,Cl_2O); 3 (ClF_3); 5 (ClO_3^-); 7 (ClO_4^-).

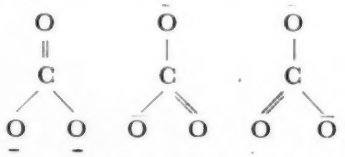
La mécanique des quanta montre, et la spectroscopie confirme, que pour les éléments Na à Cl, dont les électrons extérieurs, ou « de valence » sont situés dans le « cadre » du nombre quantique 3, il existe d'autres orbitales disponibles, situées à proximité des orbitales 3*s* et 3*p*. On les appelle orbitales *d* et elles sont au nombre de cinq; lorsqu'elles entrent en jeu, le tableau V montre que l'on peut expliquer clairement toutes les valences attribuées ci-dessus à P, S et Cl. Le principe empirique des valences « paires » ou « impaires », familier au chimistes depuis longtemps, se trouve également expliqué. Toutefois l'énergie de « passage » aux orbitales *d* est considérable, ce qui fait que ces valences ne se manifestent que lorsque l'énergie de formation est considérable, c'est-à-dire pour des combinaisons avec O et F. On rappellera à ce sujet que le soufre ne forme pas d'iodures et que le bromure le plus élevé est S_2Br_2 (la valence de S = 2).

En accordant la chimie des ions atomiques avec celle des atomes neutres, nous ne devons pas négliger le fait qu'en formant des ions atomiques,

TABLEAU IV

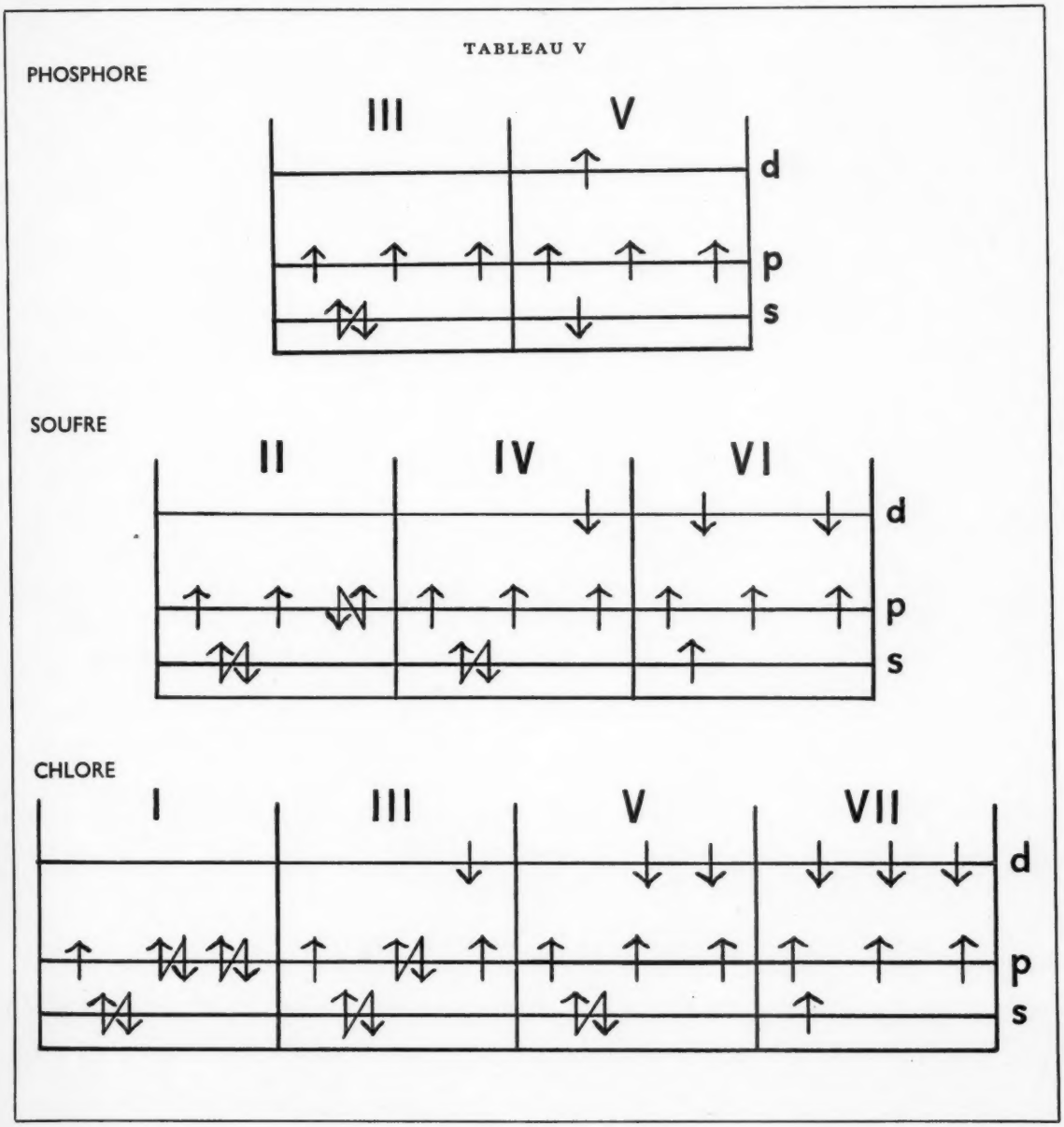
CO_2 $O = C = O$, $\overset{-}{O} - C \equiv \overset{+}{O}$, et $\overset{+}{O} \equiv C - \overset{-}{O}$

$(CO_3)^{--}$ et $(NO_3)^-$ ($\overset{+}{N}$ *vice* C)



O_3 et $(NO_2)^-$ ($\overset{+}{N}$ *vice* $\overset{+}{O}$) $O = \overset{+}{O} - \overset{-}{O}$, et $\overset{-}{O} - \overset{+}{O} = O$

TABLEAU V



les électrons ajoutés ou enlevés sont retirés ou ajoutés à d'autres atomes ou molécules. Si pour former NH_4^+ à partir de N nous décidons de transférer l'électron libre à Cl, nous obtenons le sel NH_4Cl, et ainsi de suite. Nous pouvons à juste titre considérer l'ion $(SiF_6)^{--}$ comme un composé de l'ion hexavalent Si^{--}, qui a la même configuration électronique que S et les mêmes orbitales *d* disponibles, mais nous préférons généralement prendre les électrons nécessaires d'ions fluor suivant la réaction bien connue

$$SiF_4 + 2\,F^- = (SiF_6)^{--}.$$

Nous voyons ainsi qu'il n'est pas nécessaire de considérer les composés de « co-ordination », dont $(SiF_6)^{--}$ est un exemple simple, comme étant en dehors d'une théorie simple de la valence.

La dissociation des solutions salines

C. W. DAVIES

On n'a pas encore complètement élucidé le problème de l'état de dissociation des sels en solution, et le professeur Davis montre dans cet article que la théorie de la dissociation complète, séduisante par sa simplicité, n'est pas supportée par les faits expérimentaux. La nature de la partie non-dissociée d'un sel a fait l'objet de maintes discussions: mais malgré tout, les constantes de dissociation présentent dans bien des cas une utilité pratique.

La conductivité fournit le meilleur moyen d'étudier la dissociation. En solution diluée la conductivité d'un sel dépend du nombre d'ions libres pouvant conduire le courant et de leur vitesse. Ce dernier facteur, la mobilité de l'ion, dépend lui-même de la concentration ionique et sa variation est donnée par l'équation d'Onsager. Comme on l'a déjà dit, la diminution de la mobilité prévue par Onsager explique tous les changements de conductivité dans diverses solutions diluées de sels mono-mono-valents dans lesquelles la dissociation en ions est complète. Toutefois l'équation théorique n'est pas applicable à des concentrations dépassant le millième normal, et pour des concentrations plus élevées, nous devons recourir à une extension empirique de l'équation, dans laquelle la racine carrée de la concentration est remplacée par une fraction plus complexe [1]. L'emploi de cette fonction est illustré dans le tableau I qui donne, dans le cas des résultats les plus sûrs, les différences entre les conductivités observées et celles que l'on calcule d'après l'équation modifiée.

On verra que jusqu'à des solutions décinormales (et probablement au-delà) beaucoup d'électrolytes (par exemple les cinq premiers du tableau I) obéissent à la même équation et ceci est pris comme critère de la dissociation totale; d'autres, comme les nitrates, s'en écartent largement, la conductivité étant toujours trop faible, et si nous attribuons cette différence par défaut à l'existence d'une partie du sel sous une forme non conductrice, on peut aisément calculer la proportion de sel dissociée.

Les sels mono-di-valents peuvent être traités de la même façon avec cette différence que l'on est en présence d'un processus en deux stades dans lequel on peut attribuer les premières divergences à la formation de l'ion intermédiaire, $X^{\cdot\cdot} + Y' = XY^{\cdot}$ ou $X^{\cdot} + Y'' = XY'$.

Tous les sels di-di-valents semblent incomplètement dissociés, même aux plus faibles concentrations mesurables et, si l'on a adopté l'équation d'Onsager comme mesure des variations de la mobilité, il est aisé de calculer la proportion de sel dissociée. Dans les cas favorables, il est possible d'étudier l'équilibre de dissociation jusqu'à des degrés très faibles, comme on peut le voir d'après les chiffres suivants, relatifs à l'oxalate de manganèse (tableau II); m est la concentration en mol-gr par litre, α le degré de dissociation et K la constante de dissociation.

TABLEAU I

Concentration (équiv.-g/l)	0,005	0,01	0,02	0,05	0,07	0,10
Chlorure de lithium ..	± 0,00	+ 0,03	− 0,03	+ 0,08	− 0,03	− 0,03
Chlorure de sodium ..	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,03	− 0,07	—	± 0,00
Chlorure de potassium	+ 0,03	− 0,01	− 0,04	− 0,10	—	± 0,00
Acide chlorhydrique ..	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,16	+ 0,28	+ 0,06	+ 0,07
Phénylglycolate de sodium	± 0,00	+ 0,02	+ 0,05	+ 0,04	± 0,00	− 0,10
Nitrate de potassium ..	− 0,32	− 0,63	− 1,13	− 2,34	− 3,07	− 3,79
Nitrate d'argent ..	− 0,24	− 0,45	− 0,96	− 2,38	—	− 4,13

TABLEAU II

OXALATE DE MANGANÈSE DANS L'EAU À 18° C

$m \times 10^4$	0,975	2,345	4,420	9,390	21,46	37,55
α	0,72	0,57	0,46	0,36	0,26	0,21
$K \times 10^4$	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3

On a encore étudié le problème à l'aide du potentiel aux électrodes, des points de congélation, et par toutes autres méthodes dans lesquelles l'équilibre étudié est caractérisé par des rapports thermodynamiques simples. Dans le cas d'un sel complètement dissocié en ions et dont les ions se comporteraient comme des substances dissoutes idéales, ces rapports seraient exacts. En fait ils ne le sont pas et les résultats expérimentaux sont amenés à coïncider avec les relations idéales par introduction dans les équations de coefficients d'activité. Le coefficient d'activité par lequel la concentration ionique (hypothétique) est multipliée doit évidemment tenir compte de *toutes* les causes de déviation du schéma idéal, y compris l'effet des interactions ioniques, de la dissociation incomplète, et d'autres causes de divergence comme en présentent même les non-électrolytes. On a cependant de bonnes raisons de croire que, seuls, les deux premiers de ces facteurs ont besoin d'être pris en considération dans le cas de solutions diluées, les autres étant relativement peu importants à des concentrations inférieures au dixième de normalité. L'effet des interactions ioniques est donné par l'équation d'activité de Debye-Hückel, avec laquelle les coefficients d'activité obtenus expérimentalement devraient coïncider dans le cas d'un sel complètement dissocié. La figure 1 donne quelques résultats obtenus pour des sels ternaires dissous dans l'eau, les coordonnées étant le logarithme du coefficient d'activité expérimentale (lignes pointillées et échelle de gauche) et la racine carrée de la concentration ionique. Les chlorures de calcium et de baryum pour lesquels les mesures de conductivité indiquent une dissociation totale, donnent des courbes très voisins. Les coefficients d'activité des autres sels sont trop bas, mais lorsqu'on fait la correction en tenant compte de la dissociation incomplète à

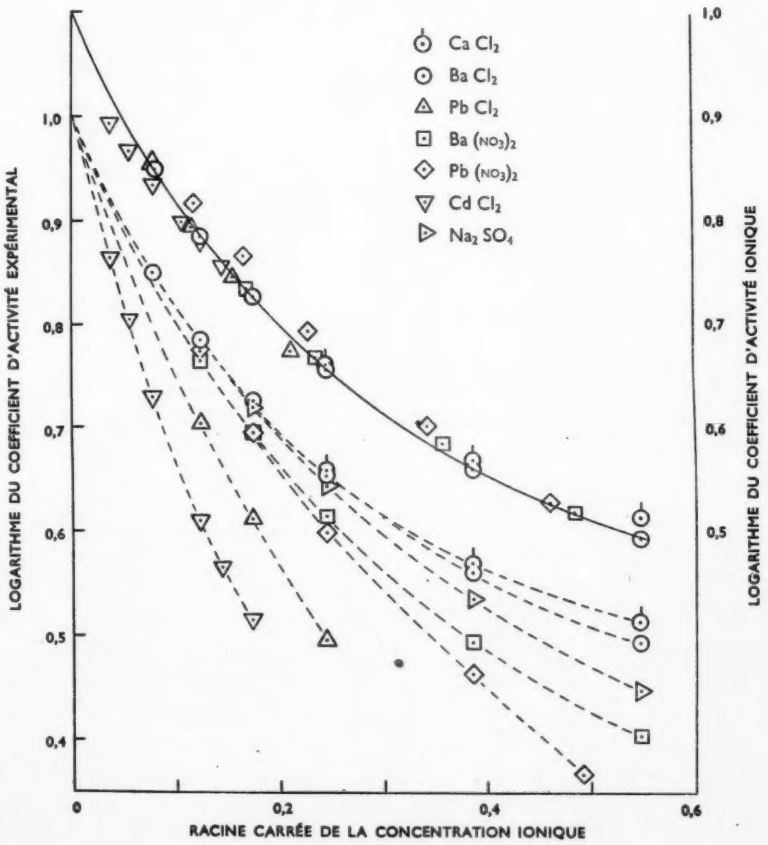


FIGURE 1

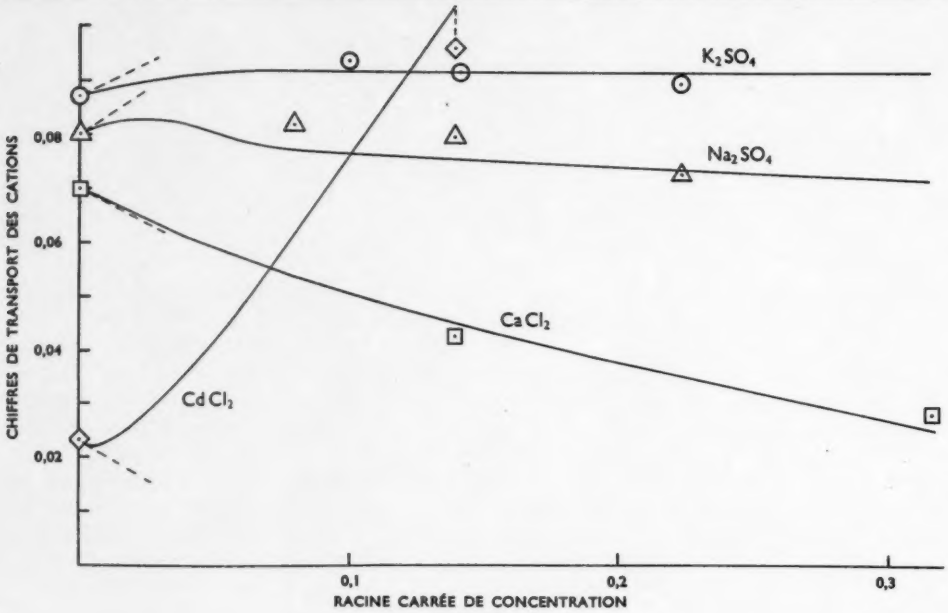


FIGURE 2

l'aide des chiffres obtenues pour la conductivité, nous obtenons la série de points supérieurs (échelle de droite) pour les coefficients d'activité ioniques [2]. La courbe complète passant par ces points nous donne nettement un autre critère de dissociation complète allant jusqu'à des concentrations plus hautes que l'équation limitée de Debye et Hückel.

Dans tous les cas où l'on a pu obtenir pour le même sel les données numériques pour la conductivité et l'activité, ces deux méthodes ont montré une concordance satisfaisante et l'on a pu déterminer la constante de dissociation d'un grand nombre de sels par l'une ou l'autre ou par ces deux méthodes. On en connaît d'autres, mais leurs applications sont plus limitées. Par exemple, on a pu vérifier plusieurs constantes de dissociation par mesure du *p*H de mélanges appropriés; la valeur trouvée pour le chlorure de plomb a été confirmée par observation du spectre d'absorption dans l'ultra-violet de ses solutions [3].

Il faut mentionner encore un autre type de mesure, non pas parce qu'il est bien adapté à la détermination des constantes de dissociation, mais parce qu'il représente probablement le moyen le plus direct de vérification de l'exactitude de nos hypothèses. Les points portés sur la figure 2 donnent les chiffres correspondant au transport des cations pour quelques sels ternaires dans l'eau (à une échelle arbitraire), et les lignes pointillées

TABLEAU III

CONSTANTES DE DISSOCIATION POUR QUELQUES SELS MINÉRAUX DANS L'EAU

Electrolyte	*K*	*Electrolyte*	*K*	*Electrolyte*	*K*
$NaNO_3$ ..	3,8	$PbCl^{\cdot}$	0,030	$CaOH^{\cdot}$ ..	0,031
KNO_3 ..	1,6	$PbNO_3^{\cdot}$ ..	0,065	$MgSO_4$ ..	0,0070
$AgNO_3$ ..	1,5	$CdCl^{\cdot}$ ..	0,010	$CaSO_4$ ..	0,0053
$KClO_3$ ..	1,4	$CdNO_3^{\cdot}$ ..	0,39	$ZnSO_4$ ..	0,0047
$MgNO_3^{\cdot}$ ..	*forte*	$NaSO_4'$ ..	0,20	$KFe(CN)_6'''$	0,006
$CaNO_3^{\cdot}$ ..	0,52	KSO_4' ..	0,15	$LaSO_4^{\cdot}$ ..	0,00028
$BaNO_3^{\cdot}$ ..	0,12	$BaOH^{\cdot}$ ..	0,23	$LaFe(CN)_6$ ..	0,00018

TABLEAU IV

SELS D'ANIONS ORGANIQUES DANS L'EAU À 25°C

Anion	Magnésium	Calcium	Baryum	Zinc
Glycolate	0,04	0,026	0,08	0,004
Lactate	0,04	0,034	0,10	0,005
Aminoacetate	—	0,042	—	—
β-Hydroxybutyrate ..	0,09	0,15	0,14	0,03
Oxalate	0,00037	0,0010	0,0047	0,000013
Malonate	0,0016	0,005	0,007	0,00021
Succinate	0,007	0,010	0,02	0,002
Fumarate	—	0,010	0,026	—
Maléate	—	0,0037	0,0055	—
Malate	0,003	0,0022	0,0064	0,0002
Tartrate	0,005	0,0016	0,0029	0,0003

indiquent les changements dûs aux variations de concentration prévus par l'équation de Onsager. Le chlorure de calcium qui est totalement dissocié donne des résultats normaux. Les résultats obtenus pour les sulfates de sodium et de potassium montrent que l'augmentation prévue par l'équation d'Onsager doit se produire à très faible concentration, lorsque la dissociation est presque totale, mais qu'elle est presque aussitôt contrebalancée par un nouvel effet, celui du mouvement d'éloignement de la cathode du potassium ou du sodium en tant que partie de l'ion intermédiaire. Ce renversement est encore plus sensible avec le chlorure de cadmium, plus faible, et qui donne une preuve très nette de l'apparition d'un nouveau groupe ionique ($CdCl^{\cdot}$) au sein de la solution. Les courbes tracées sur la figure donnent les valeurs calculées d'après l'équation de conductivité modifiée dont il a été question précédemment, et les constantes de dissociation que l'on en a tirées. Dans tous les cas, l'accord avec les points obtenus par l'expérience est satisfaisant.

Le tableau III donne les constantes de dissociation relatives à quelques-uns des sels minéraux les plus communs [1] [2] [4]. Les halogénures alcalins et alcalins-terreux sont complètement dissociés pour des concentrations allant au moins jusqu'à la décinormalité; mais les nitrates et les sulfates sont notablement plus faibles. Le chiffre moyen $K = 0{,}005$ pour les sulfates des métaux divalents implique un degré de dissociation ne dépassant pas 50 pour cent dans une solution décinormale — mais il serait cependant inexact de supposer que les valeurs seraient encore plus faibles pour des solutions plus concentrées, puisque les interactions ioniques élevées dans ces solutions peuvent amener une nouvelle augmentation de la dissociation.

Si l'on considère les sels d'acides organiques, les sels de sodium étudiés jusqu'à présent sont complètement, ou presque complètement, dissociés, mais ceux des métaux divalents présentent des écarts importants, quelques-uns étant des électrolytes très faibles. On donne dans le tableau IV [5] quelques constantes de dissociation caractéristiques, les chiffres des quatre premières rangées étant les constantes de dissociation des ions intermédiaires, e.g. $(CH_2(OH).COOMg)^{\cdot}$. Il est intéressant de noter la faiblesse des sels de calcium des α-hydroxyacides et des α-aminoacides; dans le cas d'une solution 0,02 M de lactate de calcium, environ la moitié du radical acide est associée avec du calcium dans le cation mono-valent $Ca(Lac)^{\cdot}$. Ceci est important au point de vue physiologique car cela modifie sensiblement l'action d'adsorption vis-à-vis des enzymes et l'équilibre de Donnan relatif à la distribution des constituants.

Du point de vue théorique, on a beaucoup discuté la nature de la partie non dissociée du sel. Si les charges opposées des anions et des cations peuvent se rapprocher suffisamment, l'énergie nécessaire pour les séparer à nouveau peut être très supérieure à l'énergie cinétique moyenne que présentent les ions, et la solution contient alors une certaine proportion d'ions accouplés, non-conducteurs. Il a été démontré que quelques-unes des valeurs données peuvent s'expliquer de cette façon sans attribuer à la portée d'activité ionique une valeur déraisonnable. Cette explication

semble être la seule en accord avec les structures électroniques stables des ions dans le cas de sels tels que le sulfate de magnésium et le ferricyanure de lanthane et elle est également supportée par la tendance générale des constantes de dissociation à se grouper d'après la valence des sels considérés et à diminuer pour une valeur croissante de la valence des ions constituants. D'autres actions cependant viennent à l'encontre: la faiblesse des chlorures de mercure, de cadmium et de plomb, par exemple, ne peut être expliquée en termes de la portée d'activité ionique, et les variations dans le spectre d'absorption des solutions de chlorure de plomb montrent également que l'action des ions les uns sur les autres dépasse l'explication fournie par la loi de Coulomb. Le phénylglycolate de calcium présente un cas similaire, l'indice de rotation optique de l'ion intermédiaire est tout-à-fait différent de celui de l'ion phénylglycolate. Toute cette question n'affecte cependant pas l'utilité pratique des constantes de dissociation.

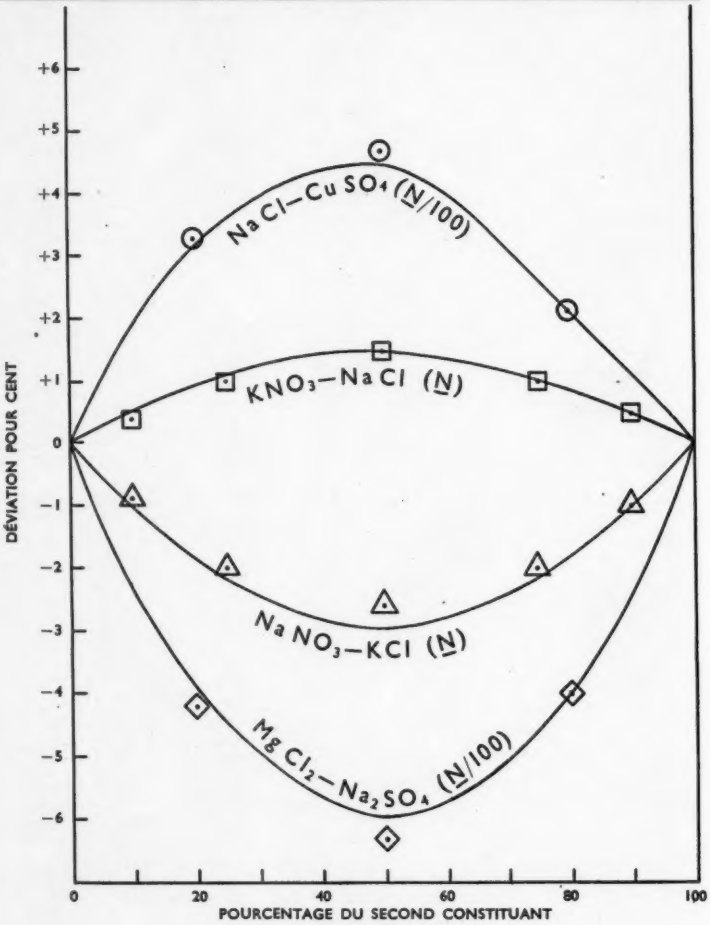


FIGURE 3

Lorsque l'on ajoute une solution saline à une autre solution saline, la concentration ionique du mélange sera généralement différente de celle de ses constituants et le comportement des sels du point de vue thermodynamique subira une certaine modification. La mobilité des ions sera changée aussi puisqu'elle dépend de celles de tous les ions présents. Lorsqu'il ne se produit pas d'association ionique, ces effets seront généralement minimes; on peut les rendre négligeables par un choix correct des conditions et on peut les calculer avec une précision suffisante. Si, d'autre part, un couple d'ions quelconques dans le mélange donne naissance à des produits d'association, les propriétés générales du mélange peuvent se trouver largement modifiées et les règles additives si souvent employées conduiront à des erreurs grossières.

Ce fait est encore mis en évidence par la conductivité des mélanges [6]. Dans beaucoup de mélanges étudiés (à concentration totale constante), les écarts dûs à l'additivité sont faibles et peuvent être attribués à des variations de mobilité. Mais dans d'autres cas, dont quelques-uns sont illustrés sur la figure 3, les écarts de la règle habituelle des mélanges sont très sensibles, allant parfois jusqu'à 10 pour cent, et selon la théorie de la dissociation totale, les résultats sont capricieux et imprévisibles. Des résultats de ce genre ne présentent aucune difficulté si l'on tient compte de la dissociation incomplète: en fait, les courbes de cette figure montrent les déviations prévues par les constantes de dissociation du tableau III. Les faibles valeurs obtenues dans le cas des mélanges de chlorure de magnésium et de sulfate de soude sont dues à la forte proportion d'association entre les ions magnésium et sulfate, tandis que dans le cas d'un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre, l'effet principal est une

augmentation de la dissociation de ce dernier. On explique les deux autres courbes par le fait que la constante de dissociation du nitrate de potassium est plus faible que celle du nitrate de sodium.

Toutes les propriétés physiques des mélanges salins sont sujetes à des remarques identiques. L'importance relative des corrections entraînées par l'association ionique varie, évidemment, mais la loi additive des mélanges doit être employée avec prudence, particulièrement dans le cas d'ions polyvalents.

Dans le domaine de la cinétique des réactions, Cobb et Anderson [7] ont rapporté un cas où les anomalies constatées pour la vitesse d'une réaction en solution peuvent être attribuées à l'association ionique et il est probable que bien des résultats de ce genre dans la littérature scientifique pourraient s'expliquer de la même manière. On peut s'attendre à des variations particulièrement grandes des vitesses de réaction dans le cas où l'un des composés subit une association ionique accompagnée d'un changement de charge électrique.

Les effets d'association ionique sont probablement les plus fréquents dans les cas où l'on emploie des solutions-tampons. Les tampons habituels sont des solutions partiellement neutralisées d'acides faibles et en les employant comme milieux à *p*H constant, on suppose — en se basant sur la théorie de la dissociation complète, que l'équilibre fixé au sein de ces solutions n'est pas dérangé de façon appréciable par de faibles additions d'autres sels. L'inexactitude de cette supposition est illustrée de façon frappante dans le cas d'une solution diluée, à demi neutralisée, d'acide malonique coloré par du bleu de bromophénol. Si l'on ajoute à celle-ci une solution de sel de zinc, la couleur change rapidement — plus rapidement encore que par l'addition d'une solution equimoléculaire d'acide chlorhydrique — et l'on peut constater un changement de *p*H supérieur à une unité. Ceci est dû à la formation d'une forte proportion de malonate de zinc non-dissocié, suivant l'équation principale: $Zn^{\cdot\cdot} + HMal' = ZnMal + H^{\cdot}$. Le malonate de zinc étant un électrolyte faible, ceci est plutôt un cas extrême, mais il faut s'attendre à des effets de ce genre chaque fois qu'une solution saline est ajoutée à une solution tampon, en tous cas lorsque l'on est en présence d'ions polyvalents; pour cette raison les tampons habituels aux phtalates, phosphates et citrates ne peuvent avoir que des usages limités.

On peut conclure en disant qu'une étude plus approfondie des « effets salins » serait d'un profit certain dans le domaine de la détermination colorimétrique des *p*H. Actuellement les valeurs de *p*H déterminées à l'aide d'indicateurs sont regardées avec méfiance à cause des « erreurs salines » assez considérables et, à première vue, assez capricieuses qui interviennent pour diminuer la précision des mesures. L'addition de sels peut modifier les résultats de quatre manières. La première, par changement de la concentration ionique, et, par conséquent, de l'activité de l'ion hydrogène; la deuxième, par un effet du type que nous venons de décrire dans le cas du malonate de zinc. Dans ces deux cas le *p*H de la solution se trouve modifié et l'on n'a pas véritablement d'« erreurs salines ». Une troisième est le déplacement de l'équilibre de l'indicateur, résultant du changement de concentration ionique, cet effet pouvant être calculé; enfin, la quatrième est le changement de couleur de l'indicateur provenant de son association avec l'un des ions ajoutés. Il est peu douteux que si ces facteurs étaient convenablement étudiés, la méthode des indicateurs offrirait, au moins dans les cas favorables, un moyen plus simple et plus précis pour la mesure du *p*H que les méthodes électrométriques d'un usage si répandu.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 351; ROBINSON et DAVIES, *J.C.S.*, 1937, 574.

[2] BANKS, RIGHELLATO et DAVIES, *Trans. Faraday Soc.*, 1931, **27**, 621; DAVIES, *J.C.S.*, 1938, 2093.

[3] FROMHERZ et LIH. *Z. physikal. Chem.*, 1931, **153A**, 321.

[4] DAVIES, *J.C.S.*, 1930, 2421; *J.A.C.S.*, 1937, **59**, 1760; *J.C.S.*, 1939, 349.

[5] DAVIES, *J.C.S.*, 1938, 277; CANNAN et KIBRICK, *J.A.C.S.*, 1938, **60**, 2314; TOPP et DAVIES, *J.C.S.*, 1940, 87.

[6] DAVIES. *J.C.S.*, 1938, 448.

[7] COBB et ANDERSON. *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **40**, 145.

Revue des livres

ANALYSE ABSORPTIOMÉTRIQUE

Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photo-electric Absorptiometer, *par F. W. Haywood et A. A. R. Wood. Pp.* 128. *Adam Hilger Limited, Londres.* 1944. 18*s. net.*

Si l'on fait passer un rayon lumineux à travers une solution colorée, la fraction de lumière absorbée est en relation simple avec la concentration de la substance colorante et l'épaisseur de la couche absorbante. Ce fait est à la base des méthodes colorimétriques d'analyse, où l'on fait la comparaison avec une solution étalon. En utilisant une cellule photoélectrique, la quantité de lumière transmise peut être mesurée directement, et en interposant des filtres dont chacun ne permet le passage que d'une portion définie du spectre, on peut déterminer la concentration de plusieurs sels de couleur différente dans une seule solution. C'est le principe de l'analyse absorptiométrique pour laquelle l'instrument « Spekker » a été construit. La lumière d'une source constante passe à travers un récipient contenant la solution colorée et un autre rayon émanant de la même source passe à travers un récipient exactement semblable contenant de l'eau. Ces deux rayons rencontrent des cellules photoélectriques montées en opposition et la différence entre les deux courants est une mesure de la concentration de la substance examinée. L'analyse chimique est réduite à la lecture d'un galvanomètre, l'instrument ayant été calibré une fois pour toutes et les résultats réunis dans des tables ou des diagrammes. Pour certaines analyses, il est préférable d'utiliser, non la lumière blanche d'une lampe au tungstène, mais le spectre discontinu d'une lampe à vapeur de mercure, dont chaque raie peut être isolée en interposant le filtre approprié. Les analyses faites selon ce procédé sont très rapides et leur exactitude comparable à celle des méthodes chimiques habituelles. L'élément à doser doit être susceptible de former un composé coloré. Le silicium qui ne forme que des composés incolores donne une solution bleue s'il est converti en silicomolybdate et réduit par le chlorure stanneux. L'économie de temps est considérable: par exemple, une simple pesée de tournures d'acier à outils fournira une solution dans laquelle, en utilisant des filtres (et en ajoutant pour certains éléments des réactifs spécifiques) on pourra doser le manganèse, le chrome, le vanadium, le cuivre, le cobalt, le nickel et le molybdène; deux autres pesées sont nécessaires pour le silicium et le titane, pour lesquels on devra employer des solvants différents.

La technique de cette intéressante méthode a été mise au point depuis 1941, surtout par le personnel des Laboratoires de la Marine à Sheffield. Les auteurs du livre donnent un exposé détaillé et très clair de l'emploi de l'instrument « Spekker », et des schémas d'utilisation rendent facile l'application de cette méthode à tout autre alliage Une note intéressante concerne l'extension possible à la néphélométrie, et aussi le développement futur de méthodes indirectes permettant l'application de cette technique à des éléments qui ne forment normalement que des sels incolores. C. H. DESCH

UTILISATION DU MENU CHARBON

Problems in the Utilization of Small Coals. *Pp.* 294. *Compte-rendu d'une conférence d'études à l'Institution of Civil Engineers, Londres, les* 10 *et* 11 *Novembre,* 1943, *publié par la British Coal Utilization Research Association, Rickett Street, Londres.* 1944. *Prix non coté.*

La Conférence était divisée en trois sessions, et sur les 28 rapports présentés, 11 étaient consacrés à l'utilisation des fines et des boues, 10 aux combustibles à haute teneur en matières inertes, et 7 à l'enrichissement des combustibles.

Sans aucun doute ces problèmes sont de toute première importance. On lit par exemple dans un des rapports que la Grande Bretagne produit inévitablement chaque année au cours des opérations normales d'extraction, près de 25 millions de tonnes de charbon passant au tamis de 3 mm et le rapport donne des suggestions pour l'utilisation de ce combustible. Il est intéressant aussi de noter que l'industrie de la briquetterie peut fournir un débouché pour ces fines, car en 1938, on a utilisé 2,5 millions de tonnes de charbon pour cuire quelques sept milliards de briques.

Parmi les autres combustibles examinés dans la première session, on trouve le poussier d'anthracite et le poussier de coke, dont plus de deux millions de tonnes sont produites annuellement par les usines à gaz et les fours à coke.

En raison de la grande quantité de boues disponible, les rapports de la session II sont extrêmement intéressants, de même que les diverses méthodes décrites dans la troisième session pour réduire la proportion de matières inertes et rendre utilisables certaines qualités de combustible.

Le texte est enrichi de nombreuses figures, tables de données numériques et diagrammes de circulation; il contient également les discussions qui ont suivi les rapports, ainsi que des index par auteur et par sujet.

ARTHUR MARSDEN

GUIDE POUR LA LITTÉRATURE DES HYDROCARBURES

Encyclopedia of Hydrocarbon Compounds, *par J. E. Faraday. Volume I. Chemindex Limited, Manchester.* 1945. *Prix* £7 10*s.*

Cette encyclopédie donne la liste des méthodes de préparation et de certaines propriétés des hydrocarbures contenant jusqu'à cinq atomes de carbone, classifiés selon le système Richter, et placés dans une reliure à feuilles détachables, l'intention étant de tenir l'ouvrage à jour par publication annuelle de feuilles supplémentaires à ajouter ou substituer à celles de l'ouvrage original.

L'encyclopédie de J. E. Faraday sera immanquablement comparée à l'ouvrage de Beilstein et souffrira de cette comparaison; elle ne peut avoir un grand succès auprès des chimistes organiciens en raison de son cadre limité; tant que l'ouvrage n'incluera pas l'ensemble des composés organiques, il sera condamné comme incomplet encore plus nettement que Beilstein est condamné comme vieilli. Les points de détail suivants attirent l'attention: *a*) l'ouvrage donne une liste de méthodes de préparation (319 par exemple pour le butadiène) parmi lesquelles le lecteur doit faire son choix; *b*) l'ouvrage indique certaines propriétés physiques, mais ne donne aucune réaction; *c*) les références ne donnent pas le nom des auteurs; et *d*) la prétention d'être complet n'est pas justifiée: en examinant à titre d'épreuve la littérature relative à l'*iso*propénylacétylène, on a trouvé outre les sept méthodes de préparation indiquées (et dont l'une est incorrectement décrite comme telle) quatre autres méthodes, toutes de 1942 ou antérieures. J. D. ROSE